



TAMPEREEN TEKILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

JORI HYRKÄS
PUUPOHJAISEN TUOTEKAASUN HYÖDYNTÄMISEN
EDELLYTYKSET POLTTOKENNOISSA
Diplomityö

Tarkastaja: professori Jukka Kontinen
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Teknisten tieteiden tiedekuntaneuvoston kokouksessa 7. syyskuuta 2016

TIIVISTELMÄ

HYRKÄS, JORI: PUUPOHJAISEN TUOTEKAASUN HYÖDYNTÄMISEN EDELLYKSET POLTTOKENNOISSA

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 93 sivua, 1 liitesivu

Syyskuu 2016

Konetekniikan koulutusohjelma

Pääaine: Voimalaitos- ja polttotekniikka

Tarkastaja: professori Jukka Konttinen

Avainsanat: Puukaasu, kaasutus, polttokenno.

Tämän diplomityön aihe on saatu Volter Oy:ltä. Työn tavoitteena oli selvittää, millä edellytyksillä puupohjainen tuotekaasu olisi hyödynnettävissä polttokennoissa. Täten työ voisi toimia ensimmäisenä vaiheena uuden voimalaitoksen kehityksessä, johon sisältyy mahdollisuuksien tunnistaminen, teknologian arviointi ja markkinatavoitteet.

Polttokennoista houkuttelevan vaihtoehdon puukaasukäyttöiseen pienvoimalaitokseen tekee niiden korkea hyötysuhde myös pienen kokoluokan sovelluksissa. Muita etuja ovat hiljainen käyntiääni ja vähäinen huollontarve.

Jotta polttokennovoimalaitoksen suorituskykyä voitiin arvioida, toteutettiin voimalaitokselle laskentamalli. Malli toteutettiin Microsoft Excel taulukkolaskentaohjelman Visual Basic-ohjelmointikielellä. Laskentamalli luotiin jokaiselle komponentille erikseen ja järjestelmän toimintaan vaikuttavia tekijöitä tarkasteltiin staattisessa tilanteessa.

Laskentamallilla saadut tulokset esiteltiin komponenteittain. Tuloksien esittelyssä pyrittiin tunnistamaan voimalaitoksen hyötysuhteen kannalta merkittävimmät tekijät. Lopuksi määritettiin voimalaitoksen hyötysuhde sekä tarkasteltiin voimalaitoksen investointikustannuksiin vaikuttavia tekijöitä. Investointikustannuslaskelmien avulla määritettiin voimalaitoksen suurin sallittu kustannus, jolloin voimalaitosinvestointi olisi vielä kannattava markkina-alueella, jossa sähkönhinta on 30 c/kWh.

Työssä selvisi, että puukaasun hyödyntäminen polttokennossa edellyttää erittäin puhdasta tuotekaasua. Polttokennoista kiinteäoksidipolttokenno on tällä hetkellä soveltuvin epäpuhtauksien sietokyvyltään, mutta sille ei kuitenkaan ole määritetty tarkkoja epäpuhtauksien sallittuja pitoisuuksia. Nykyisillä tuotekaasun puhdistusmenetelmillä ei myöskään välttämättä saavuteta polttokennolle riittävää puhtaustasoa. Työssä määritettiin suuntaa antava voimalaitoksen sähköntuotannon hyötysuhde ja sallittu investointikustannus kohdemarkkinalle sekä näihin vaikuttavat tekijät.

ABSTRACT

TOIMI KUNTA: Preconditions for utilizing wood-based product gas in fuel cells
Tampere University of Technology
Master of Science Thesis, 93 pages, 1 Appendix page
September 2016
Master's Degree Programme in Mechanical Engineering
Major: Power Plants and Combustion Technology
Examiner: Professor Jukka Konttinen

Keywords: Wood-based product gas, gasification, fuel cell.

The topic of this master's thesis was produced by Volter Ltd. The aim of the thesis was to determine preconditions of wood-based product gas for fuel cell utilization. Thus, this work provides first step of the development process of a new power plant concept. That includes identifying opportunities and assessment of technology and market objectives.

Fuel cells are a promising technology for small scale power plants because of a high electricity efficiency. Even small systems can be as efficient as large ones. Other advantages are low noise level and low-maintenance.

Performance of the power plant was defined by a calculation model. The calculation model was created by using Microsoft Excel spreadsheet and utilization Visual Basic programming language. Calculation model was made separately for all equipment and the configuration of the system operation was studied in a steady-state.

The aim of the results was to consider the main factors relative to electricity efficiency of the power plant. After this power plant's electricity efficiency and factors relative to investment costs were defined. Investment calculation was made to determine the highest acceptable investment cost for the power plant in the market area of 30 c/kWh electricity price.

The results of this thesis implicated that for utilizing wood-based product gas in fuel cells gas has to be extremely clean. Nowadays, solid oxide fuel cell (SOFC) is the most suitable of the fuel cells because of the good impurity tolerance. Exact permissible impurity concentration of product gas for SOFC degradation are not set in literature. Also, it is not clear whether gas cleaning system could reach the sufficient impurity level. Indicative results and main factors for power plant electricity efficiency and permissible investment cost for the target market area was determined.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisessä yliopistossa yhteistyössä Volter Oy:n kanssa. Työssä käsitellyt aihepiirit olivat erittäin mielenkiintoisia ja pidin erityisesti työn moniulotteisuudesta. Volter Oy:n Jarno Haapakoskea haluan kiittää mielenkiintoisesta aiheesta ja mahdollisuudesta tavata hänen kauttaan alan asiantuntijoita.

Tampereella, 24.10.2016

Jori Hyrkäs

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
1.1	Työn tausta	1
1.2	Työn tavoitteet ja rajausta	2
1.3	Työn rakenne	3
2.	PUUKAASUKÄYTTÖINEN PIENVOIMALAITOS	5
2.1	Puukaasuvoimalaitoksen rakenne	5
2.2	Pienvoimalaitoksien mahdollisuudet	7
3.	KIIENTEÄKERROSKAASUTUS	9
3.1	Kaasutuksen teoria	9
3.1.1	Kuivuminen	10
3.1.2	Pyrolyysi	11
3.1.3	Kaasutus	12
3.1.4	Palaminen	13
3.1.5	Syttyminen	13
3.2	Kiinteäkerroskaasuttimen toteutustavat	14
3.2.1	Myötävirtakaasutin	14
3.2.2	Vastavirtakaasutin	15
3.2.3	Muut kaasutin tyypit	17
4.	TUOTEKAASU	19
4.1	Koostumus ja lämpöarvo	19
4.2	Tuhka ja hiukkaset	21
4.3	Tervat	22
4.4	Kaasumaiset epäpuhtaudet	23
5.	TUOTEKAASUN PUHDISTUSMENETELMÄT	26
5.1	Tervojen hajotus	26
5.2	Syklonit	29
5.3	Pesurit	29
5.4	Suodattimet	31
6.	POLTTOKENNOTEKNIikka	33
6.1	Polttokennot yleisesti	33
6.1.1	Polttokennojen toiminta	33
6.1.2	Hyötysuhde	35
6.1.3	Häviöt	37
6.1.4	Polttokennotyypit	38
6.2	Polttokenno puukaasuvoimalaitoksessa	40
6.2.1	Kiinteäoksidipolttokennon rakenne	40
6.2.2	Jännite ja lämpöteho	42
6.2.3	Epäpuhtauksien sietokyky	43
6.2.4	Lämpötilan hallinta	45
6.2.5	Polttokennon hallinta	46

6.2.6	Sähköverkkoon liittyminen	46
7.	VOIMALAITOKSEN TOTEUTUS	48
7.1	Voimalaitoskaavio	48
7.2	Myötävirtakaasutin ja tuotekaasun koostumus	49
7.3	Tuotekaasun puhdistusyksikkö.....	51
7.3.1	Epäpuhtaudet ja niiden sallitut pitoisuudet	51
7.3.2	Puhdistusmentelmät	52
7.3.3	Puhdistusyksikön toteutus	54
7.4	Polttokenno	58
7.5	Jälkipoltin.....	58
7.6	Virtauslaitteet	59
8.	MALLINTAMINEN.....	60
8.1	Voimalaitoksen mallintaminen.....	60
8.1.1	Kaasutin.....	60
8.1.2	Puhdistusyksikkö	62
8.1.3	Polttokenno.....	63
8.1.4	Puhaltimet, lämmönvaihtimet ja jälkipoltin	65
8.1.5	Lämmönvaihtimet ja jälkipoltin	67
8.2	Kustannusten mallintaminen.....	69
8.3	Mallintamisympäristö	69
9.	TULOKSET.....	71
9.1	Kaasutin	71
9.2	Polttokenno	73
9.3	Puhaltimet	74
9.4	Jälkipoltin.....	76
9.5	Lämmönvaihtimet.....	77
9.6	Voimalaitoksen hyötysuhteen määrittäminen	79
9.7	Kustannustarkastelu	80
9.8	Tulosten tarkastelu.....	83
10.	YHTEENVETO.....	86
	LÄHTEET	87

LIITE A: SAVUKAASUANALYYSI

LYHENTEET JA MERKINNÄT

AC	Vaihtovirta
AFC	Alkalipolttokenno
DC	Tasavirta
GDC	Kadmiumilla seostettu ceriumoksidi
JPY	Rahayksikkö, Japanin jeni
MCFC	Sulakarbonaattipolttokenno
PAFC	Fosforihappopolttokenno
PEMFC	Polymeerielektrolyyttipolttokenno
SOFC	Kiinteäoksidipolttokenno
YSZ	Yttriumoksidilla stabiloitu zirkoniumoksidi
μ_f	Polttoaineen käyttöaste
c_p	Lämpökapasiteetti vakio paineessa [J/mol]
c_v	Lämpökapasiteetti vakio tilavuudessa [J/mol]
G	Gibbsin energia [J/kg]
G_{mti}	Gibbsin energia [J/mol]
H	Entalpia [J/kg]
H_{mt}	Entalpia [J/mol]
I	Investointikustannus
i	Korkokanta tai kaasun komponentti i
K	Vuotuiset kulut
k	Adiabaattivakio
m-%	Massaprocentti
m'	Massavirta [kg/s]
m'_{puu}	Puun massavirta
N	Nykyarvo
n	Investoinnin pitoaika
n'	Moolivirta [mol/s]
n'_{il}	Ilman moolivirta [mol/s]
n'_k	Kaasun moolivirta [mol/s]
n'_{tk}	Tuotekaasun moolivirta [mol/s]
$n_{stö}$	Stökiometrisen palamisen ilman tarve [mol/kg]
p	Paine [Pa]
P	Teho [W]
Q'	Energiavirta [W]
Q_h	Veden höyrystymislämpö [J/mol]
Q_{mi}	Lämpöarvo [J/mol]
q_i	Kalorimetrinen lämpöarvo [J/kg]
q_{iw}	Alempi lämpöarvo [J/kg]
R	Yleinen kaasuvakio (8,31446 J/molK)
S	Entropia [J/kgK]
T	Vuotuiset tuotot tai lämpötila [K]
til-%	Tilavuusprosentti
w	Kosteusprosentti
y	Mooliosuus
η_{CG}	Kylmän kaasun hyötysuhde
η_{HG}	Kuuman kaasun hyötysuhde

η_{ist}	Isentrooppihyötysuhde
η_{mek}	Mekaaninen hyötysuhde
η_{sis}	Polttokennon sisäinen hyötysuhde
η_{sm}	Sähkömoottorin hyötysuhde
λ	Ilmakerroin
ϕ	Lämpöteho [W]

1. JOHDANTO

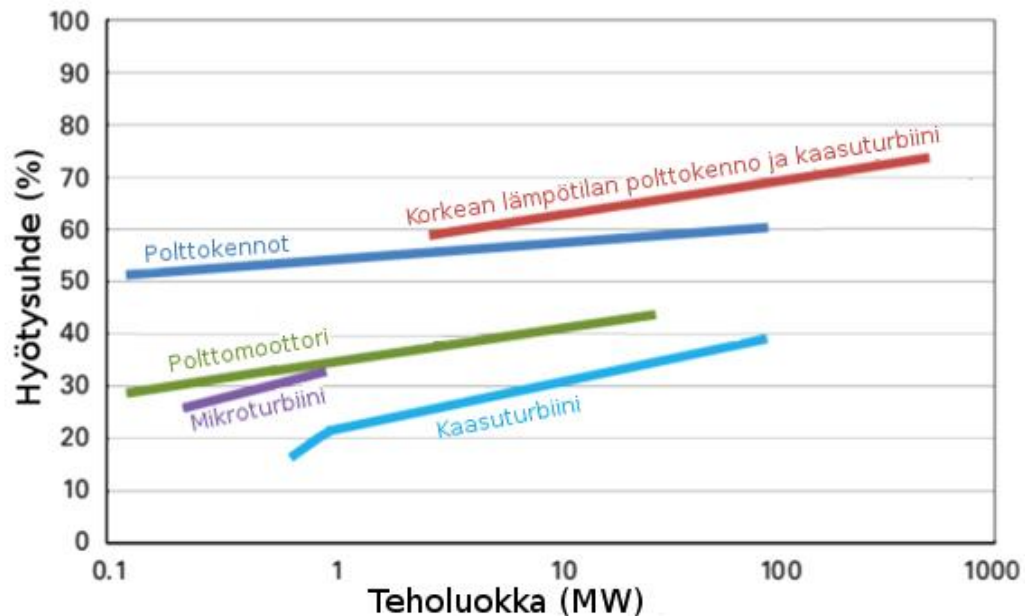
1.1 Työn tausta

Ilmastonmuutos ja hiilidioksidin päästörajoitteet ovat lisänneet kiinnostusta hyödyntää uusiutuvia energialähteitä energiantuotannossa. Muun muassa 12.12.2015 tehdyn Pariisin ilmastositimuksen tavoitteena on rajoittaa ilmaston lämpeneminen esiteolliseen aikaan verrattuna alle 2 °C:n. Lisäksi sen tavoitteena on kääntää kasvihuonekaasupäästöt laskuun mahdollisimman pian. Tähän sopimukseen sitoutui 187 maata. (Ministry of the Environment Finland 2016, s. 13)

Yksi tapa hillitä ilmastonmuutosta on järkevä puubiomassan hyödyntäminen (Liski 2016, s. 1). Puu voidaan kaasuttaa ja hyödyntää syntynyt kaasu polttomoottorissa tai vaihtoehtoisesti polttokennossa. Kaasuttimien suosio Suomessa kasvoi talvisodan jälkeen, jolloin oli pulaa fossiilisista polttoaineista. Hyytiäinen & Tötterman (1944, s. 3) kertovat syksyn 1940 talvisodan jälkeen olleen kaasuttimien ”riemuvoitto”. Vuonna 1941 kaasuttimien määrän kerrotaan olleen 13000. Sota-aikana kaasuttimet tuottivat polttoainetta polttomoottoreille, joita käytettiin muun muassa traktoreissa.

Polttokennojen historia alkaa jo vuodesta 1839, jolloin William Brove teki ensimmäinen havainnon polttokennon toiminnasta. Todellinen kiinnostus polttokennoja kohtaan heräsi 1960-luvulla, kun NASA päätyi hyödyntämään polttokennoa kuulennolla.

Puupohjaisen tuotekaasun hyödyntämisen polttokennossa tekee kiinnostavaksi polttokennojen parempi hyötysuhde suhteessa muihin sähkön tuotantomenetelmiin. Sharaf & Orhan (2014, s 821) esittävät selvityksessään, että polttokennoilla on saavutettavissa 50-60 % hyötysuhde ja yhdistettynä polttokenno kaasuturbiinijärjestelmään olisi saavutettavissa jopa yli 70 %:n hyötysuhde. Kuvassa 1 on esitetty eri sähkön tuotantomenetelmien hyötysuhteiden vertailu.



Kuva 1. Sähkön tuotantomenetelmien hyötysuhteet ja soveltuvuus eri kokoluokissa

Kuvasta on nähtävissä, että polttomoottorien, joita on yleisesti käytetty kaasutussovelluksissa, hyötysuhde on noin 20 %-yksikköä heikompi kuin polttokennon. Tässä työssä pyritään selvittämään, millä edellytyksillä polttomoottorin voisi korvata polttokennolla puupohjaisen tuotekaasun sovelluksessa.

1.2 Työn tavoitteet ja rajaus

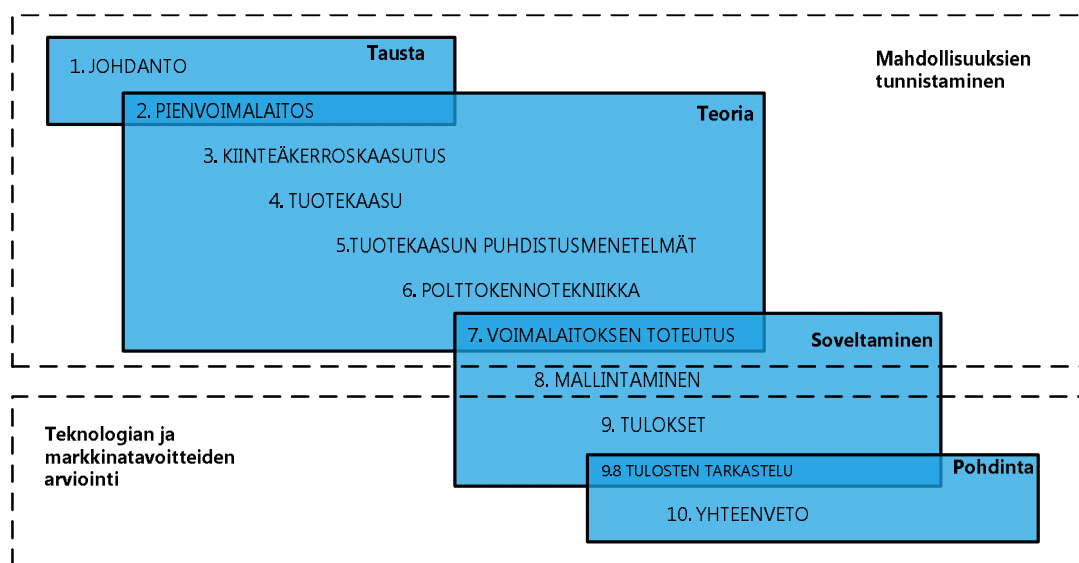
Työn tavoitteena on selvittää, millä edellytyksillä puukaasu olisi hyödynnettävissä polttokennossa. Täten työ voisi toimia ensimmäisenä vaiheena uuden voimalaitoksen kehityksessä.

Ulrich & Eppinger (2008, s. 15) jakavat tuotekehitysprosessin kuuteen (6) osavaiheeseen. Ensimmäinen vaihe on tuotteen suunnittelu, johon sisältyy mahdollisuuksien tunnistaminen, teknologian arviointi ja markkinatavoitteet. Tässä työssä mahdollisuuksien tunnistaminen perustuu laajaan kirjallisuusselvitykseen, jossa pyritään selvittämään voimalaitoksen toteutuksen mahdollisuudet. Teknologian arviointi toteutetaan pääkomponenttien toiminnan mallintamisena, minkä avulla saadaan määritettyä voimalaitoksen sähkön tuotannon hyötysuhde ja siihen vaikuttavat tekijät. Voimalaitoksen lämmöntuotanto rajataan työn ulkopuolelle. Markkinatavoitteiden arviointi toteutetaan suurpiirteisesti kustannustarkastelulla, jolla määritetään voimalaitosinvestoinnin kannattavuuteen vaikuttavat tekijät. Tämän tarkastelun avulla voidaan arvioida voimalaitoksen soveltuvuutta eri markkinoille. Lisäksi voidaan selvittää, kuinka paljon hyötysuhteen paraneminen saa nostaa voimalaitoksen hankintahintaa, jotta investointi olisi yhä kannattava.

Ulrich & Eppinger (2008, s. 15) määrittelevät tuotekehityksen toiseksi vaiheeksi konseptien kehittämisen. Eri konseptivaihtoehtoja huomioidaan tässä työssä siltä osin, kun ne liittyvät ensimmäisen vaiheen mahdollisuuksien tunnistamiseen. Varsinainen konseptien suunnittelu rajataan työn ulkopuolelle. Työn ulkopuolella jäävät myös muut tuotekehityksen vaiheet joita ovat: Systeemitason suunnittelu, yksityiskohtainen suunnittelu, testaus ja hienosäätö.

1.3 Työn rakenne

Tämä työ koostuu 10 luvusta. Työ alkaa yleiskatsauksella pienvoimalaitoksiin ja niiden toimintaan. Tämän jälkeen keskitytään puun kaasutuslaitteistoihin ja niiden teoreettiseen taustaan. Puun kaasutusteorian jälkeen tutustutaan erilaisiin kaasun puhdistusmenetelmiin. Puhdistusmenetelmiä pyritään esittelemään laajasti, jotta kaasun puhdistukseen olemassa olevat mahdollisuudet tulisi selvitettyä. Tämän jälkeen käydään läpi polttokennon toiminta ja niihin liittyvä teoria. Tämän avulla pystytään paremmin tarkastelemaan eri polttokennotyyppejä ja niiden eroavaisuuksia. Kuvassa 2 on havainnollistettu työn rakennetta.



Kuva 2. Työn rakenne

Kun voimalaitoksen pääkomponenttien teoria on esitelty, siirrytään soveltavaan osioon, jossa hahmotellaan puukaasukäyttöisen polttokennovoimalaitoksen toteutusta. Tässä luvussa 6.2.2. esitetään pääkomponenttien valintaan liittyviä syitä ja tarkastellaan valittujen komponenttien soveltuvuutta. Kyseisessä luvussa keskitytään erityisesti puhdistusyksikön toteutukseen ja valitun polttokennon toimintaan.

Kun voimalaitoksen rakenne on hahmotettu ja tarkasteltavat pääkomponentit on valittu,

selvitetään pääkomponenttien vaikutus voimalaitosjärjestelmään. Komponenttien tietojen perusteella luodaan jokaiselle komponentille laskentamalli. Mallien avulla selvitetään mahdollisimman laajasti komponenttien vaikutus voimalaitoksen hyötysuhteeseen. Tämän jälkeen ratkaistaan voimalaitoksen hyötysuhde muutamalla eri vaihtoehdolla. Lopuksi tarkastellaan vielä voimalaitoksen investoinnin kannattavuuteen vaikuttavia tekijöitä. Tämän avulla voidaan tehdä arvioita voimalaitoksen soveltuvuudesta markkinoille.

2. PUUKAASUKÄYTTÖINEN PIENVOIMALAITOS

Pienvoimalaitoksella tarkoitetaan Dong et al. (2009, s. 2119) määrittelyn mukaan alle 100 kW sähkötehon voimalaitoksia. Euroopan unionin direktiivin 2004/8/EC mukaan pienvoimalaitoksen sähköteho on alle 1 MW ja mikrovoimalaitoksen sähköteho on alle 50 kW (European Parliament 2004, s. 53). Tässä työssä tarkasteltava voimalaitos on sähköteholtaan alle 100kW, joten kutsutaan sitä pienvoimalaitokseksi, vaikka sähköteho josain tarkastelussa olisikin alle 50 kW.

Pienvoimalaitokset soveltuvat hyvin hajautettuun energiantuotantoon, sillä ne voidaan sijoittaa lähelle loppukäyttäjää. Hajautetun energiantuotannon etuna on pienemmät puupolttoaineen kuljetuskustannukset. Lisäksi etuna on, että sähkö ja lämpö voidaan tuottaa siellä, missä on kulutus. Pienen kokoluokan CHP-voimalaitoksen (CHP, Combined Heat and Power) etuna suhteessa suurempiin voimalaitoksiin on, että pienelle lämpöteholle on helpompi löytää loppukäyttäjää. (Dong et al. 2009, s. 2119)

Hajautetussa energiantuotannossa voidaan energian tuottamiseen käyttää muun muassa polttomoottoreita, kaasuturbiineja, mikroturbiineja, aurinkokennoja, polttokennoja ja tuuliturbiineja. Hajautetun energiantuotannon toteuttaminen yhdellä itsenäisellä energiantuotantotavalla voi olla haastavaa. Tästä syystä edellä esitettyjä tuotantotapoja voidaan yhdistää, jolloin kuormaa voidaan jakaa. Tällainen hajautettu järjestelmä voidaan toteuttaa mikroverkon (Microgrid) avulla, jolloin eri tuotantomuodot tukevat toisiaan. (Jiayi et al 2008, s. 2472) United States Department of Energy (2005, s. 2-2) listaa pienvoimalaitoksen vaatimuksiksi:

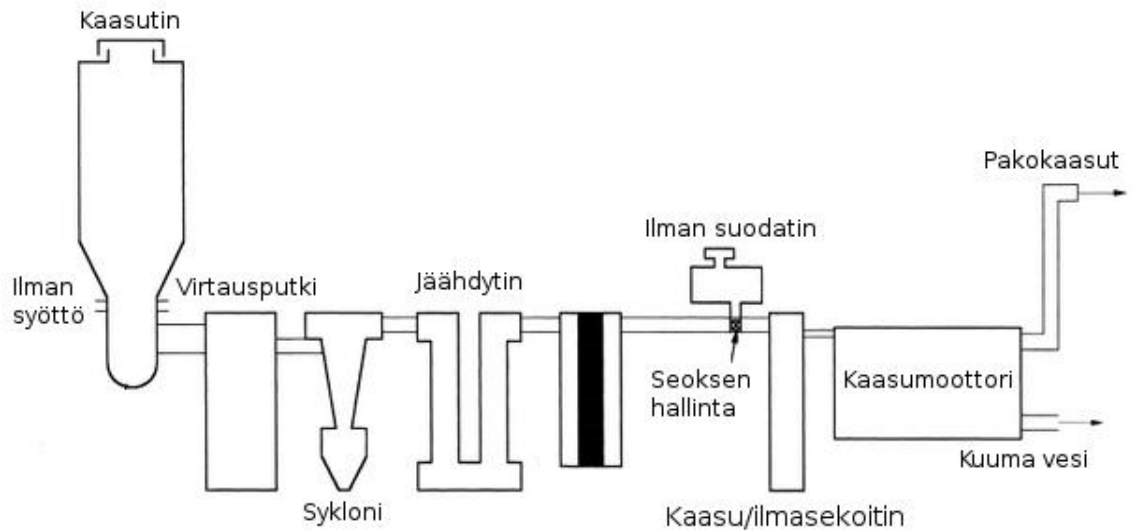
- Matala käyntiääni
- Vähäinen huoltotarve
- Pieni koko ja paino
- Helppo asennus
- Alhainen hinta

Tässä luvussa käsitellään puukaasukäyttöisen pienvoimalaitoksen toteutusta ja mahdollisuuksia.

2.1 Puukaasuvoimalaitoksen rakenne

Puupolttoaineelle on kehitetty useita eri sähköntuotantomenetelmiä. Yleisin menetelmä on polttaa puupolttoaine ja tuottaa höyryä ja kuumaa vettä, jolloin sähköä tuotetaan höyryturbiinilla. Puu voidaan myös kaasuttaa ja hyödyntää syntyvä tuotekaasu polttomoottorissa, mikroturbiinissa, kaasuturbiinissa tai polttokennossa. Puun pyrolyysikaasuista voi-

daan valmistaa myös nestemäisiä polttoaineita. Puun kaasuttamisella on parempi potentiaali saavuttaa korkea sähköntuotannon hyötysuhde kuin puun suoralla poltolla. Puun kaasutukseen perustuva pienvoimalaitos koostuu kaasuttimista, kaasun puhdistusyksiköstä ja sähköntuotantoyksiköstä. Kuvassa 3 on esitetty puun kaasuttamiseen perustuva voimalaitos, jossa tuotekaasu hyödynnetään polttomoottorissa. (McKendry 2002, s. 60)



Kuva 3. Puukaasuvoimalaitoksen voimalaitoskaavio (mukaillen McKendry 2002, s. 62)

Polttomoottorin, kaasuturbiinien ja polttokennojen lisäksi myös muita sähköntuotantomenetelmiä on tutkittu pienen kokoluokan CHP-voimalaitoksiin. Näitä menetelmiä ovat muun muassa: Stirlingmoottori, ORC (Organic Rankine Cycle), ilmapohjainen kierto (Air Bottoming Cycle), höyryttävä kaasuturbiini (Evaporative Gas Turbine), ulkoisesti lämmitetty kaasuturbiini (Externally Fired Gas Turbine) ja termoelementti (Thermionic Converter). Taulukossa 1 on esitetty eri sähköntuotantotapojen hyötysuhteita.

Taulukko 1. Sähkön tuotantomenetelmien hyötysuhteita (Salomón et al. 2011, s. 4458)

Teknologia	Sähköntuotannon hyötysuhde (%)
Kaupallisia teknologioita	
Perinteinen Rankineprosessi	20-30
Höyrykone	6-20
Mikroturbiini	11-33
Polttomoottori	25-45
Stirlingmoottori	20-40
Polttokennot	35-60
Kehitettäviä teknologioita	
ORC	10-30
Ilmapohjainen kierto	30-44
Höyryttävä kaasuturbiini	55
Ulkoisesti lämmitetty kaasuturbiini	31-38
Termopari	5-25

Taulukosta on nähtävissä, että polttokennolla on korkein saavutettavissa oleva hyötysuhde muihin teknologioihin verrattuna. Polttokennoilla lisäksi saavutetaan korkea hyötysuhde myös pienen kokoluokan sovelluksissa. Tämä tekee polttokennoista erittäin houkuttelevan vaihtoehdon puukaasukäyttöiseen pienvoimalaitokseen. Polttokennon tehoa voidaan automaation avulla ohjata, mikä mahdollistaa nopean reagoinnin kuormanmuutokseen. Polttokennon etuna on myös vähäinen huollontarve. Polttokennojen heikkoutena pidetään niiden korkeita materiaali- ja valmistuskustannuksia sekä alhaista tehotiheyttä. (Salomon et al. 2011 s. 4460)

2.2 Pienvoimalaitoksien mahdollisuudet

Pienen kokoluokan CHP-voimalaitokset soveltuvat hyvin sairaaloihin, kouluihin, tehtaihin, toimistorakennuksiin, yksittäisiin asuntoihin sekä asuinalueille. Pienvoimalaitoksilla voidaan vähentää kasvihuonekaasupäästöjä, parantaa sähkönjakelun varmuutta, saavuttaa säästöjä sähkön siirtoverkon rakentamisessa ja mahdollisesti pienentää kuluttajan energiakustannuksia. (Dong et al. 2009, s. 2119) Pienvoimalaitoksilla ja hajautetulla energiantuotannolla on myös mahdollista pienentää teknologiaan ja markkinoihin liittyviä riskejä, sillä pienvoimalaitoksien investointikustannukset ovat pienemmät kuin suurien keskitettyjen voimalaitoksien (Vihanninjoki 2015, s. 2).

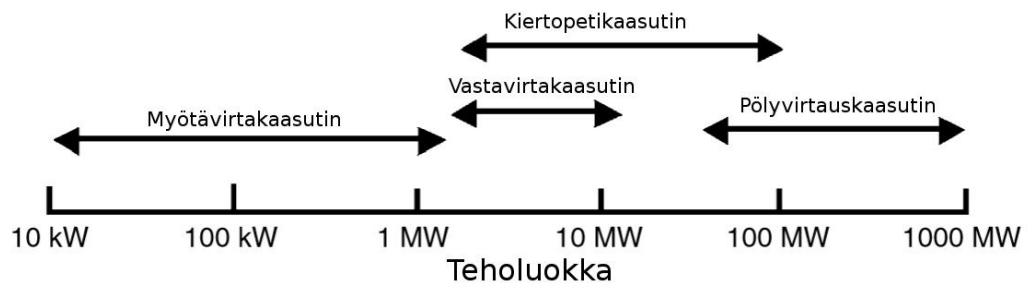
Yksityistalouksissa käytetyt pientulisijat heikentävät paikallista ilman laatua. Näiden tulisijojen päästöjä voidaan hillitä kehittämällä parempia tulisijoja ja siirtymällä pellettien käyttöön polttoaineena. Pienen kokoluokan CHP-voimalaitokset voisivat olla yksi rat-

kaisu tähän ongelmaan. Tällöin puun pienpolton sijasta voitaisiin puupolttoaine hyödyntää CHP-voimalaitoksessa, jossa palamisolosuhteet ovat paremmin hallittuja. Tällä tavalla saavutettaisiin parempi energiatehokkuus ja pienemmät päästöt. (Vihanninjoki 2015 s. 45)

Pesola et al. (2014 s. 9) tekemän sähkön pientuotannon kilpailukyvyn ja kokonaistaloudellisten hyötyjen analyysin loppuraportin mukaan, kiinnostus puupohjaisia pienen kokuokan CHP-voimalaitoksia kohtaan on kasvamassa. Heidän mukaansa Suomen kotimarkkinat ovat heräämässä ja kasvumahdollisuuksia nähdään niin Suomessa kuin ulkomaillaakin. Liiketoiminnan kasvun ja päävolyymin oletetaan tulevan vientimarkkinoilta. Loppuraportin mukaan useimmat kotimaiset pien-CHP-laitostoimittajat odottavat laitos-toimitusten määrän vähintään kaksinkertaistuvan vuosittain seuraavan 5 vuoden ajan. (Pesola et al. 2014, s. 9)

3. KIINTEÄKERROSKAASUTUS

Tässä luvussa käsitellään puun kaasutuksen teoriaa ja kaasutusratkaisuja. Kaasuttimen toteutustavalla on merkittävä vaikutus saatavan tuotekaasun puhtauteen ja lämpöarvoon. Tästä syystä on tärkeää tuntea kaasutuksen vaiheet ja niiden merkitys tuotekaasun laatuun, jotta voidaan arvioida millä ratkaisulla haluttu tuotekaasu olisi tuotettavissa. Kaasutustapojen esittelyssä on keskitytty kiinteäkerroskaasutukseen, joka soveltuu pienen kokoluokan sovellutuksiin. Kuvassa 4 on esitetty kaasuttimien toteutustapojen soveltuvuus eri teholuokissa.



Kuva 4. Kaasutintyyppien soveltuvuus eri teholuokissa (Basu 2010, s. 169)

Kiinteäkerroskaasutus jaetaan kaasuttavan kaasun kulkusuunnan perusteella myötä- ja vastavirtakaasutukseen. Näiden kaasuttimien ominaispiirteet esitellään luvussa 3.1.5. Lisäksi samassa luvussa esitellään muita vaihtoehtoisia kaasutuksen toteutustapoja, jotka eroavat perinteisestä kaasuttimesta siten, että niissä käytetään kaasuttavana aineena muuta kuin ilmaa.

3.1 Kaasutuksen teoria

Tässä luvussa esitetään puun kaasuuntumisen vaiheet ja siihen liittyvä teoria. Puun asutus on lämpökemiallinen reaktio, jossa kiinteä puu kaasuuntuu palaviksi kaasuiksi. Tuotekaasua voidaan käyttää sähkön tuottamiseen polttomoottorissa, kaasuturbiinissa tai polttokennossa. Puun kaasutuksen päävaiheet ovat kuivuminen, pyrolyysi, kaasutus ja palaminen. (Basu 2010, s. 119; Liu 2013, s. 8) Lisäksi tässä luvussa esitetään mainittujen kaasutuksen vaiheiden lisäksi myös syttyminen, joka on osa kaasutusprosessia (Raiko et al. 2002, s. 192).

Taulukossa 2 on koottuna puun kaasuuntumisen keskeisimmät kemialliset reaktiot ja niiden reaktioentalpiat. Osaan näistä reaktioista viitataan vielä myöhemmin tässä luvussa.

Taulukko 2. Keskeisimmät kaasutusreaktiot 25 °C lämpötilassa (Basu 2010, s. 121)

Reaktiotyyppi	Reaktioyhtälö	Reaktioentalpia
Hiilireaktiot		
R1 (Kuivakaasutus)	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+172 kJ/mol
R2 (Höyrykaasutus)	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131 kJ/mol
R3 (Vetykaasutus)	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74,8 kJ/mol
R4 (Osittainen palaminen)	$C + 0,5O_2 \rightarrow CO$	-111 kJ/mol
Hapetusreaktiot		
R5 (Palaminen)	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394 kJ/mol
R6	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$	-284 kJ/mol
R7	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + H_2O$	-803 kJ/mol
R8	$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$	-242 kJ/mol
Vaihtoreaktio		
R9	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,2 kJ/mol
Metanointireaktiot		
R10	$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	-247 kJ/mol
R11	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206 kJ/mol
R12	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165 kJ/mol
Höyryreformointireaktiot		
R13	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	+206 kJ/mol
R14	$CH_4 + 0,5O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	-36 kJ/mol

Taulukossa esitetyt reaktioentalpiat muuttuvat, jos reaktiot tapahtuvat 25 °C asteesta poikkeavassa lämpötilassa. Tällöin reaktioentalpia muuttuu reaktanttien ja reaktiotuotteiden entalpian muutosten mukaisesti. (Jantunen & Asplund 1981, s. 12)

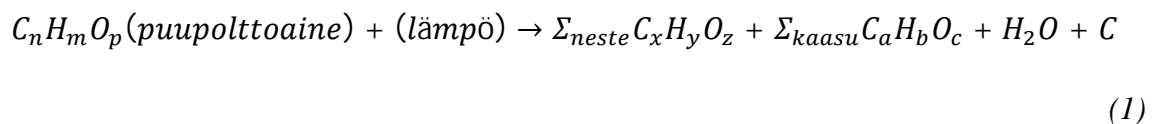
3.1.1 Kuivuminen

Puupolttoaineen kuivuminen on ensimmäinen vaihe kaasutusprosessissa. Kuivuminen tapahtuu noin 100 °C lämpötilassa, jolloin vesi höyrystyy puupartikkelin pinnasta. Kuivumiseen tarvittavat energia saadaan kaasuttimen palamisvyöhykkeestä. Lämpötilan noustessa yli 100 °C on kosteus haihtunut ja molekyylimassaltaan kevyet haihtuvat aineet haihtuvat aina 200 °C asti. (Basu 2010, s. 120)

Vastakaadettu puu sisältää yleensä kosteutta 30-60% ja jotkin biomassat voivat sisältää jopa 90% kosteutta. Veden haihduttaminen kuluttaa energiaa kaasuttimessa vähintään 2260 kJ jokaista kosteuskiloa kohden, mistä aiheutuu häviöitä. Tästä syystä puupolttoaine pyritään kuivaamaan ennen kaasuttimeen syöttämistä. Yleisesti kaasuttumissa käytetään kosteuspitoisuudeltaan 10-20 % olevaa polttoainetta. (Basu 2010, s. 120)

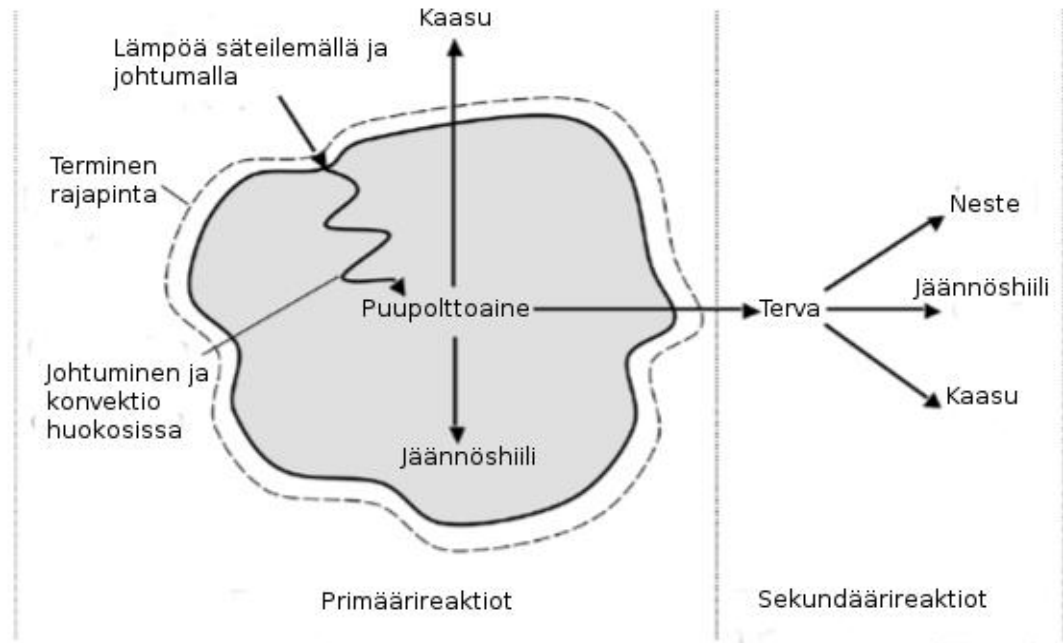
3.1.2 Pyrolyysi

Pyrolyysi on palamista ja kaasutusta edeltävä vaihe ja se tapahtuu 300-650 °C lämpötilassa. Pyrolyysissä kiinteä puupolttoaine muutetaan kaasuiksi ja tervamaisiksi komponenteiksi, jolloin jäljelle jää huokoinen jäännöshiili. Pyrolyysin yleinen reaktioyhtälö voidaan esittää muodossa:



(Basu 2010, ss. 65-68).

Pyrolyysissä kaasun saanto kasvaa lämpötilan ja kuumennusnopeuden kasvaessa sekä partikkelikoon pienentyessä. Hienojakoinen polttoaine vastustaa vähemmän kaasun virtausta ulos partikkelista. Tästä seuraa, että hienojakoisen polttoaineen pyrolyysissä vapautuu enemmän nesteiksi tiivistyviä tuotteita. Suurempi partikkelikoko vastaavasti vastustaa enemmän vapautuvien kaasujen ulosvirtausta ja mahdollistaa hiilivetyjen pilkkoutumisen sekundäärireaktioissa. Paineen nostaminen lisää kaasun viipymäaika partikkelin sisällä, mikä yleensä pienentää saantoa. On myös mahdollista, että paineen nosto kiihdyttää pyrolyysikaasun palamista partikkelin läheisyydessä, mikä taas kasvattaa pyrolyysisaantoa. Kuvassa 5 on esitetty polttoainepartikkelin pyrolysoituminen. (Raiko et al. 2002, s. 193; Basu 2010, s. 75)



Kuva 5. Polttoainepartikkelin pyrolysoituminen (Basu 2010, s 68)

Pyrolyysi tapahtuu, kun ympäristön lämpötila on riittävän korkea ja partikkeliin siirtyy lämpöä. Lämmöntuonti on mahdollista myös hapettomissa olosuhteissa, mikä vaikeuttaa pienten kaasutuslaitteiden tehon säätöä, sillä pelkästään palamisilman säätäminen ei riitä. (Raiko et al. 2002, s. 193)

3.1.3 Kaasutus

Pyrolyysin jälkeen tapahtuu kaasutus noin 800-1000 °C lämpötilassa. Kaasutusvyöhykkeeseen syötetään kaasuttava aine, joka on yleensä ilmaa, puhdasta happea, hiilidioksidia, vesihöyryä tai näiden sekoitusta (Wang 2008). Kaasutuksessa jäännöshiili reagoi ympäröivien kaasujen kanssa (Raiko et al. 2002, s 205). Jäännöshiili ei ole puhdasta hiiltä vaan sisältää myös hiilivetyjä sekä vetyä ja happea (Basu 2010, s. 122). Kaasutuksessa muodostuu hiilidioksidia (CO_2), hiilimonoksidia (CO), metaania (CH_4) ja vetyä (H_2). Taulukossa 2 kiinteän aineen konversion kannalta tärkeimmät reaktiot ovat seuraavat palamisreaktiot: R4 ($\text{C} + 0,5 \text{O} = \text{CO}$) ja R5 ($\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$) sekä kaasutusreaktiot: R1 ($\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$), R2 ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$) ja R3 ($\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$) (Raiko et al 2002, s 202). Reaktioyhtälöistä näkee kuinka kaasuttava aine muodostaa kevyitä kaasuja, kuten vetyä ja hiilimonoksidia reagoidessaan hiilen kanssa. Vallitseva lämpötila vaikuttaa reaktioiden syntyyn ja esimerkiksi reaktio R2 vaatii toteutuakseen 800-1000 °C lämpötilan (Jantunen & Asplund 1981, s 13). Kaasutusreaktiot ovat yleensä endotermisiä mutta osa niistä voi myös olla eksotermisiä kuten yhtälöt R3, R4 ja R5 (Basu 2010, s. 123).

Käytettävä kaasuttava aine vaikuttaa syntyvän tuotekaasun lämpöarvoon. Ilman ollessa

kaasuttavana aineena, on syntyvän tuotekaasun lämpöarvo 4-7 kJ/Nm³. Alhainen lämpöarvo johtuu ilman korkeasta typpipitoisuudesta. Käytettäessä puhdasta happea kaasuttavana aineena syntyy tuotekaasua, jonka hiilimonoksidipitoisuus on korkea suhteessa vetytyttöisuuteen. Tuotekaasun lämpöarvo on tällöin 12-28 MJ/m³N. Jos kaasuttavana aineena on vesihöyryä, lisääntyy vedyn määrä tuotekaasussa. Lämpöarvo on tällöin 10-18 MJ/m³N. Hiilidioksidin käyttö kaasuttavana aineena on lupaavaa, koska sitä esiintyy jo valmiiksi tuotekaasussa. Hiilidioksidin on todettu Nikkeli-alumiini-katalyytin kanssa pystyvän muuttamaan tervoja ja metaania vedyksi ja hiilimonoksidiksi. Käytettäessä hiilidioksidia tai vesihöyryä kaasuttavana aineena tarvitaan ulkoinen tai epäsuora lämpölähte, jotta kaasutuksen endotermiset reaktiot voisivat toteutua. Tuotekaasun lämpöarvoa ja kaasutuksessa syntyvien palavien kaasujen pitoisuuksia käsitellään tarkemmin luvussa 4.1. (Basu 2010, s. 119; Wang 2008)

3.1.4 Palaminen

Palaminen ja kaasutus eroavat toisistaan siten, että kaasutuksessa energiaa sitoutuu kemiallisiin sidoksiin ja palaessa energiaa vapautuu sidosten purkautuessa (Basu 2010, s. 117). Kaasutuksessa palamisreaktioita tarvitaan polttoaineen kuivumiseen, lämpenemiseen, pyrolyysiin ja kaasutukseen. Palamisreaktioista R5 ($C+O_2 \rightarrow CO_2$) vapauttaa energiaa 394 kJ/mol, mikä on palamisreaktioista eniten. Toiseksi eniten energiaa vapauttaa reaktio R4 ($C+0,5O_2 \rightarrow CO$), jossa vapautuu 111 kJ/mol. Reaktionopeus reaktiolla R4 on suhteellisen hidas. Etuna tällä reaktiolla on, että syntyvä hiilimonoksidi on palava kaasu ja se voidaan hyödyntää tuotekaasun sovellutuksessa. (Basu 2010, s. 126)

Kun hiili on kosketuksissa hapen kanssa, kummatkin reaktiot R4 ja R5 tapahtuvat. Lämpötila vaikuttaa kuitenkin siihen, kumpi reaktioista on yleisempi. Palamisreaktiot ovat yleisesti reaktionopeudeltaan nopeampia kuin kaasutusreaktiot. Palamisreaktiot nopeutuvat entisestään hiilen ollessa hienojakoista. Yleisesti palamisreaktiot ovat yli 10 kertaa nopeampia kuin kaasutusreaktiot. (Basu 2010, s. 126)

Kaasuttavan aineen ja polttoaineen suhteellisella määrällä pystytään säätämään palamisreaktioihin käytettävissä olevaa hiilen ja hapen määrää. Jos happea syötetään liikaa, eksotermisistä palamisreaktioista vapautuu enemmän energiaa kuin endotermiset kaasutusreaktiot kuluttavat. Tästä seuraa kaasuttimen lämpötilan nouseminen ja tuotekaasun laimeneminen hiilidioksidilla. (Basu 2010, s. 127)

3.1.5 Syttyminen

Polttoaine syttyy, kun lämpötila on ylittänyt rajan, jolloin eksotermisistä reaktioista vapautuva energiamäärä ylittää endotermisiin reaktioihin kuluva energiamäärän. Kiinteä polttoaineen syttyminen voidaan jakaa homogeeniseen ja heterogeeniseen syttymiseen. Homogeenisessa syttymisessä syttyminen tapahtuu partikkelin ulkopuolella. Heterogee-

nisessä syttymisessä kiinteä aine syttyy. Pyrolyysin voimistuessa liekki saattaa irrota partikkelin pinnasta, jolloin pyrolyysikaasut palavat partikkelin ulkopuolella. (Raiko et al. 2002, s. 192)

Hiukkasen syttymisen nopeuteen vaikuttaa polttoaineen ominaisuuksien lisäksi partikkelikoko, kaasun lämpötila ja happipitoisuus. Polttoaineen ominaisuuksia ovat lämmönjohtavuus, tiheys, ominaislämpö ja reaktiivisuus. (Raiko et al. 2002, s. 192)

3.2 Kiinteäkerroskaasuttimen toteutustavat

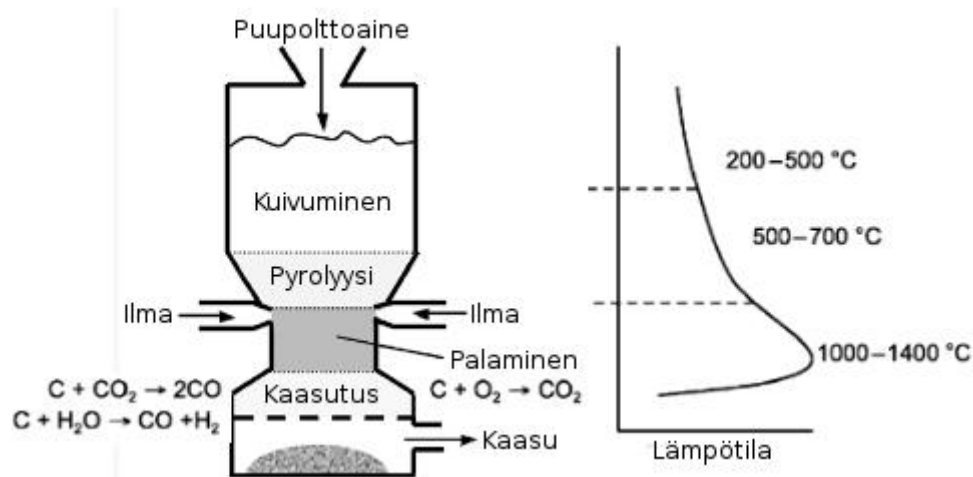
Kaasuttimet luokitellaan karkeasti pöly-, kiinteäkerros- ja leijupetikaasuttimiin. Lisäksi kunkin luokan alta löytyy eri toteutustavoilla toteutettuja ratkaisuja.

Tässä luvussa keskitytään kiinteäkerroskaasuttimien alatyyppeihin. Näitä ovat myötä- ja vastavirtakaasutin. Lisäksi tässä luvussa esitetään myös muita vähemmän yleisiä kaasutintyyppisiä, kuten ristivirtakaasutin. Kaasutintyyppi vaikuttaa siihen, minkä laatuista polttoainetta voidaan kaasuttimessa käyttää ja minkä laatuista on syntyvä tuotekaasu. Tuotekaasussa esiintyy kaasutintyyppistä riippuen vaihtelevia määriä hiilimonoksidia, vettä ja metaania, jotka ovat palavia kaasuja. Inertteinä komponentteina tuotekaasussa on hiilidioksidia, typpeä ja vesihöyryä.

3.2.1 Myötävirtakaasutin

Myötävirtakaasutuksessa polttoaine syötetään kaasuttimen yläosaan ja tuotekaasu poistuu kaasuttimen alaosasta. Palamiseen tarvittava ilma syötetään kaasuttimen keskiosaan ja kaasuttimeen syötetty polttoaine kuivuu kaasuttimen yläosan kuivumisvyöhykkeessä. Kuivumiseen tarvittava lämpö johtuu kaasuttimen seinämiä ja polttoainekerrosta pitkin kaasuttimen alaosassa olevasta palamisvyöhykkeestä. Johtuen polttoainekerroksen huonosta lämmönjohtavuudesta kuivumisvyöhyke ulottuu pitkälle reaktorin yläosasta alas päin. (Nylund 1986, s. 10)

Kuivumisvyöhykkeen jälkeen polttoaine laskeutuu pyrolyysivyöhykkeeseen, jossa polttoaine hiiltyy ja siitä poistuu haihtuvat aineet. Hiiltotuotteet ja polttoaineesta haihtunut vesihöyry kulkevat alempien palamis- ja kaasutusvyöhykkeiden läpi. Pyrolyysivyöhykkeen jälkeen on palamisvyöhyke, johon syötetään myös ilma. Tässä vyöhykkeessä tapahtuu palaminen, josta saadaan lämpöä kaasuttimen muihin vyöhykkeisiin. Palaminen tapahtuu riippuen hapen määrästä 1000-1400 °C lämpötilassa. Kun pyrolyysikaasut kulkeutuvat tämän vyöhykkeen läpi, suuri osa tervayhdisteistä hajoaa kevyiksi kaasuiksi. Palamisvyöhykkeessä polttoaine ei pala täydellisesti ali-ilmasta johtuen. Tämä mahdollistaa polttoaineen kaasuuntumisen palamisvyöhykkeen jälkeisessä kaasutusvyöhykkeessä 800-1000 °C lämpötilassa. Kaasuttimessa syntynyt tuotekaasu poistetaan kaasutimesta joko arinan läpi tai sen päältä. Kuvassa 6 on esitettynä myötävirtakaasuttimen toimintaperiaate ja lämpötilajakauma. (Nylund 1986, s 10; Basu 2010, s 110-111)



Kuva 6. Myötävirtakaasuttimen toimintaperiaate ja lämpötilajakauma. (mukaillen Basu 2010, s. 110 ja 173)

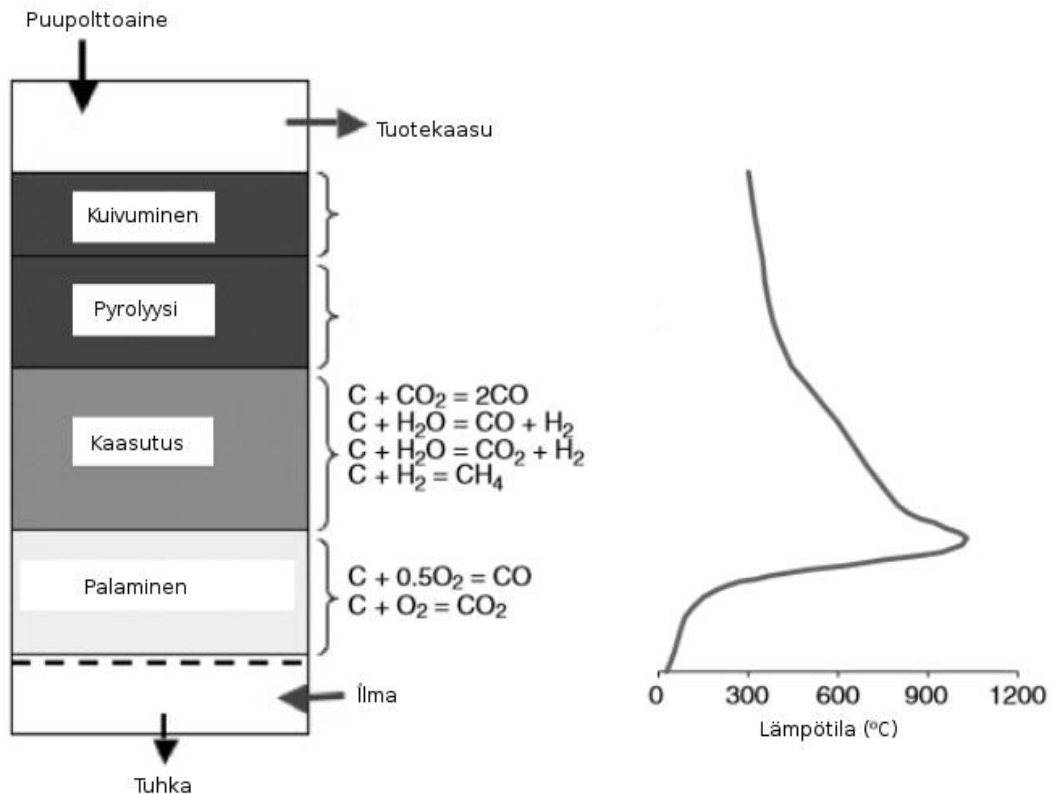
Myötävirtakaasutuksen etuna on tuotekaasun matala tervapitoisuus. Myötävirtakaasutuksella on mahdollisuus saavuttaa tervapitoisuus, joka on alle 1 mg/m^3 . Tämä tervapitoisuus on riittävän alhainen mahdollistamaan kaasun putkikuljetuksen. Polttomoottorikäyttöille tuotekaasu on käyttökelpoista puhdistuksen jälkeen. (Basu 2010, s. 111)

Myötävirtakaasuttimen moitteeton toiminta vaatii kaasuttimen keskiosassa olevan ilman-syöttövyöhykkeen kavennuksen, jota kutsutaan kaasuttimen kurkuksi. Kurkun mitoitus on tärkeää, jotta lämpötilajakauma saadaan kurkussa halutuksi. Lisäksi kurkun lämpötilaan vaikuttaa polttoaineen kosteus ja lämpöarvo. Liian alhainen lämpöarvo tai liian kostea polttoaine aiheuttavat kurkun lämpötilan alenemisen, jolloin ei saavuteta tervojen hajottamiseen vaadittavaa riittävän korkeaa lämpötilaa. (Nylund 1986, s. 10-13)

Myötävirtakaasuttimessa polttoaineen tulee olla pääosin palamaista, jotta polttoainekerros säilyisi kaasuja läpäisevänä ja painehäviö ei nousisi kohtuuttomasti. Lisäksi polttoaineen tuhkan pehmenemislämpötilan tulisi olla korkea. (Nylund 1986, s. 10-13)

3.2.2 Vastavirtakaasutin

Myötävirtakaasutuksen tavoin myös vastavirtakaasuttimeen polttoaine syötetään kaasuttimen yläosasta. Erona myötävirtakaasuttimeen on, että tuotekaasu poistetaan kaasuttimen yläosasta ja ilma syötetään kaasuttimen alaosaan, kuten kuvasta 7 on nähtävissä. Kaasun kulkusuunta on alhaalta ylöspäin ja polttoaine liikkuu ylhäältä alaspäin. (Filén 1986 s. 58)



Kuva 7. Myötävirtakaasuttimen toimintaperiaate ja lämpötilajakauma. (mukaillen Basu 2010, s. 110 ja 173)

Ensimmäiseksi polttoaine kuivuu kaasuttimen yläosassa kuuman tuotekaasun virratessa polttoaineen läpi. Polttoaineesta haihtuvasta kosteudesta tulee osa tuotekaasua. Tästä seuraa tuotekaasun lämpöarvon aleneminen. Kuivumisen jälkeen polttoaine siirtyy pyrolyysivyöhykkeeseen. Pyrolyysi tapahtuu vastavirtakaasutuksessa nopeammin kuin myötävirtakaasutuksessa, sillä palamisvyöhykkeestä ylöspäin nousevat kaasut hiililyttävät polttoaineen nopeasti. Pyrolyysivyöhykkeessä haihtuvista kaasuista ja tervoista tulee myös osa tuotekaasua. Alimmaisena vyöhykkeenä on palamisvyöhyke, johon ilma syötetään. Kaasutusvyöhyke sijaitsee myötävirtakaasuttimesta poiketen palamisvyöhykkeen yläpuolella, johtuen kaasujen virtaussuunnasta. (Filén 1986 s. 58)

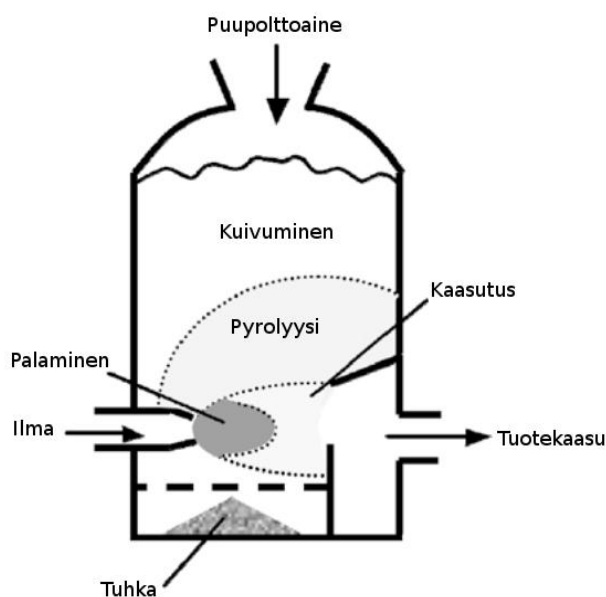
Vastavirtakaasuttimen etuna on, että sillä voidaan kaasuttaa kosteaa ja tuhkapitoista polttoainetta. Polttoaineen kosteus voi olla jopa 60% ja tuhkapitoisuus 20% (Basu 2011, s. 170). Tämä johtuu siitä, että ylöspäin virtaava tuotekaasu kuivattaa polttoaineen tehokkaasti kaasuttimen yläosassa. Lisäksi kaasuttimen palamisvyöhyke sijaitsee kaasuttimen alaosassa, joten polttoaineen kosteus ei pääse vaikuttamaan poltto- ja kaasutusvyöhykkeisiin. Lisäksi etuna suhteessa myötävirtakaasuttimeen on korkeampi kemiallinen hyötysuhde. Tämä johtuu siitä, että eri vyöhykkeiden kaasut liittyvät osaksi tuotekaasua. (Filén 1986 s. 58)

Vastavirtakaasuttimen heikkoutena on tuotekaasun suuri tervapitoisuus, joka voi olla jopa 30-150g/Nm³. Tuotekaasun hyödyntäminen muuhun kuin suoraan polttoon vaatii kaasun

puhdistuksessa kaasupesureita, jolloin ongelmaksi muodostuvat tervapitoiset jätevedet. (Basu 2010, s. 170).

3.2.3 Muut kaasutin tyypit

Myötä- ja vastavirtakaasuttimien lisäksi on myös kehitetty muita kaasutintyyppejä. Yksi kaasutintyyppi on ristivirtakaasutin, jossa polttoaine syötetään kaasuttimen yläosasta. Polttoilma syötetään suuttimella kaasuttimen sivusta ja tuotekaasu poistuu kaasuttimesta suuttimen vastakkaiselta puolelta, kuten kuvassa 8 on nähtävissä.



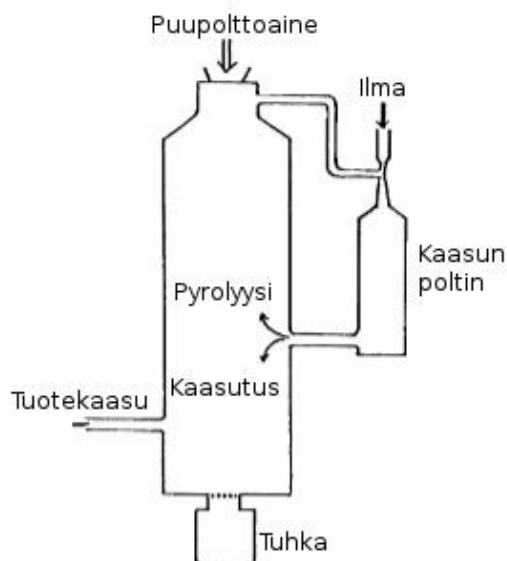
Kuva 8. Ristivirtakaasuttimen toimintaperiaate. (mukaillen Basu 2010, s. 176)

Ristivirtakaasutinta käytetään yleisesti pienen teholuokan kaasuttimissa, joiden teho on alle 10 kW. Ristivirtakaasuttimessa reaktiovyöhykkeet ovat suhteellisen pienet, mistä johtuen kaasuttimen käynnistymisaika on lyhyt noin 5-10 minuuttia. Lisäksi kaasutin pysyy reagoimaan nopeasti kuormanmuutoksiin. Ristivirtakaasuttimen tuotekaasun tervapitoisuus on pieni 0,01-0,1 g/m³N. Tämä johtuu palamisvyöhykkeen erittäin korkeasta lämpötilasta, joka voi olla yli 1500 °C.

Ristivirtakaasutin sopii huonosti polttoaineille, joiden tuhka- ja tervapitoisuudet ovat suuret. Sen sijaan polttoaineen kosteudella ei ole niin suurta merkitystä, sillä kaasuttimen yläosa on yleensä avonainen ja kosteus pääsee poistumaan kuivumisvyöhykkeestä.

Perinteisiä myötä- ja vastavirtakaasuttimia on myös muokattu tekemällä muutoksia esimerkiksi tuotekaasun ulostulokohtaan ja palamisvyöhykkeeseen. Lisäksi kaasuttimeen on voitu toteuttaa lisäilman ruiskutus ja pyrolyysikaasun palautus. Kuvassa 9 on esitetty De-Lacotte tervan palautuskaasutin, jossa pyrolyysikaasut johdetaan kaasuttimen yläosasta polttoilman kanssa palamisvyöhykkeeseen. Tuotekaasu poistuu kaasuttimen alaosasta.

(Surjosatyo 2010)



Kuva 9. Delacotte tervan palautuskaasutin (mukaillen Surjosatyo 2010)

Kaasutin voidaan toteuttaa myös käyttämällä ulkoista lämmönlähdettä. Lämmöntuontimenetelmiä kaasuttimeen voivat olla mm. lämpöputki, sulasuola, hiekka, ylikriittinen vesi tai plasmaruisku. Myös mikroaaltojen ja sopivan absorbentin hyödyntämistä lämmön tuontimenetelmänä on tutkittu. (Xie et al. 2014; Basu 2010, s. 191)

Ylikriittisessä vesikaasutuksessa käytetään hyvin kosteaa polttoainetta, joka lämmitetään ulkoisella lämmöntuonnilla. Tutkimuksissa on käytetty esimerkiksi sulasuolaa lämmönsiirtoaineena. Ylikriittinen vesikaasutus voidaan toteuttaa ylikriittisessä tai lähes ylikriittisessä lämpötilassa. Lähes ylikriittisessä kaasutuksessa kaasutus toteutetaan metallikatalyytin avustuksella 350-600 °C lämpötilassa. Ylikriittisessä kaasutuksessa kaasutus toteutetaan ilman metallikatalyyttiä 500-750 °C lämpötilassa. Ylikriittisessä vesikaasutuksessa pystytään kaasuttamaan kostea polttoaine keskilämpöarvoiseksi tuotekaasuksi, jonka vetypitoisuus on jopa 40 til-%. (Matsumura et al. 2005; Lu et al 2006; Azadi et al 2011)

Kaasutusprosessi voidaan toteuttaa myös korkealämpötilaisella vesihöyryllä, joka tuotetaan ulkoisella lämmönlähteellä. Vesihöyryn tulee olla lämpötilaltaan noin 900 °C. Vesihöyryllä toteutetussa kaasutusreaktioista vesikaasureaktio R2 ($C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$) on hallitsevin. Vetypitoisuudeksi tuotekaasussa voidaan tällä menetelmällä saavuttaa 35-55 til-%. (Umeki 2009)

4. TUOTEKAASU

Tuotekaasun koostumus vaikuttaa tuotekaasun käyttökohteen toimintaan. Merkittävimmät osatekijät ovat tuotekaasun lämpöarvo, kaasujen suhteelliset osuudet ja kaasun epäpuhtaudet. Tässä luvussa on esitelty tuotekaasun epäpuhtaudet ja kaasumaiset palavat komponentit ja niiden ominaisuuksia.

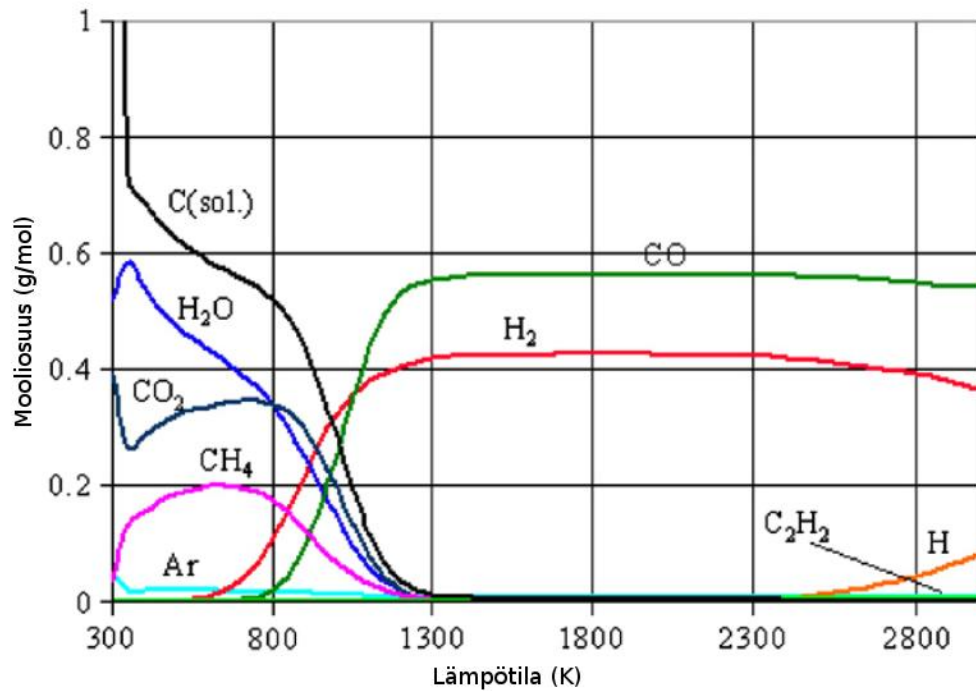
4.1 Koostumus ja lämpöarvo

Tuotekaasun koostumus riippuu käytetystä kaasutusmenetelmästä ja olosuhteista kaasuttimessa. Puun kaasutuksessa syntyvän tuotekaasun koostumus vaihteluväleineen on esitetty taulukossa 3. Yleisesti tuotekaasu sisältää vaihtelevia määriä hiilimonoksidia (CO), vetyä (H₂) ja metaania (CH₄), jotka ovat palavia kaasuja ja joiden kemiallinen energia on hyödynnettävissä sähköntuotannossa. Lisäksi tuotekaasussa on korkeampia hiilivetyjä, kuten eteeniä (C₂H₄), propeenä (C₃H₆) ja propaania (C₃H₈). Palavien kaasujen lisäksi tuotekaasussa esiintyy inerttejä kaasuja, kuten vesihöyryä (H₂O), hiilidioksidia (CO₂), typpeä (N₂), ammoniakkia (NH₃) ja palamisilman mukana kulkeutuvaa argonia (Ar). Kaasujen lisäksi tuotekaasussa on kiinteitä ja tervamaisia epäpuhtauksia, kuten tervaa, pölyä ja rikkivetyä. (Nylund 1986, s. 13; Holopainen et al. 1986, s. 9)

Taulukko 3. Tuotekaasun koostumus eri kaasuttavilla aineilla. (Torres et al. 2007, s. 409)

Kaasuttava aine	Lämpötila °C	Kaasukonsentraatio tilavuus-%						
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H _x	N ₂	H ₂ O
Ilma	780-830	5-16	10-22	9-19	2-6	0-3	42-62	11-34
Höyry	750-780	38-56	17-32	13-17	7-12	2	0	52-60
Höyry+happi	785-830	14-32	43-52	14-36	6-8	3-4	0	38-61

Tuotekaasun koostumukseen voidaan vaikuttaa kaasuttavan aineen lisäksi myös kaasutuslämpötilalla. Kuvassa 10 on esitetty tuotekaasun tasapainokoostumus käytettäessä H₂O/Ar-plasmaruiskua kaasuttimessa. Kuvasta on nähtävissä, että yli 1000 °C lämpötilassa tuotekaasu koostuu pääosin hiilimonoksidista ja vedystä. Kiinteäkerroskaasuttimissa ei kuitenkaan aina saavuteta kaasujen tasapainotilaa, sillä kaasujen muodostuminen riippuu reaktiolämpötilan lisäksi myös kaasun viipymäajasta kaasutusvyöhykkeessä. (Jantunen & Asplund 1981, s. 23) Tasapainokoostumus on määritettävissä matemaattisesti kaasuseoksen Gibbsin funktion minimin avulla, mutta se vaatii yleensä laskentaohjelman, johtuen muuttujien suuresta määrästä. (Raiko et al. 2002, ss. 46-48)



Kuva 10. Tuotekaasun tasapainokoostumuksen lämpötilariippuvuus käytettäessä H₂O/Ar-plasmaruiskua. (mukaillen Van Oost 2006)

Tuotekaasun energiasisältöön vaikuttavat kaasun kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet. Kemiallisiin ominaisuuksiin vaikuttaa palavien kaasujen pitoisuudet, joista koostuu tuotekaasun lämpöarvo. Vedyn, metaanin ja hiilimonoksidin alemmat lämpöarvot ovat esitettyinä taulukossa 4. (Jantunen & Asplund 1981, s. 17)

Taulukko 4. Palavien kaasujen alemmat lämpöarvot (Jantunen & Asplund 1981, s. 17)

Kaasukomponentit	Lämpöarvo (MJ/m ³)
H ₂	10,78
CO	12,62
CH ₄	35,88

Tuotekaasun energiasisältöön vaikuttavat fysikaaliset ominaisuudet kuvataan tuotekaasun entalpian avulla, joka on määriteltävissä yhtälöllä:

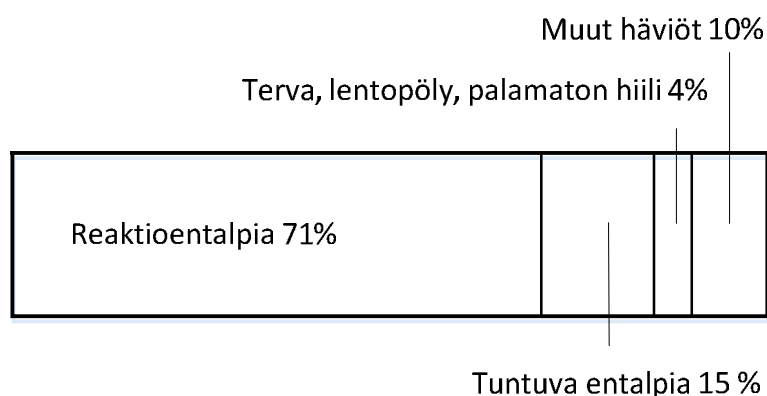
$$H_m(T) = \sum x_i H_{mi}(T) \quad (2)$$

jossa x_i on kaasukomponentin, i , mooliosuus ja $H_{mi}(T)$ on kaasukomponentin, i , entalpia

vallitsevassa lämpötilassa. Tuotekaasun energiavirta (Q') voidaan määrittää kaasukomponenttien entalpian ja taulukossa 4 olevien palavien kaasujen lämpöarvon (Q_{mi}) avulla käyttäen kaavaa

$$Q' = N'[\sum x_i(H_{mi}(T) + Q_{mi})] \quad (3)$$

jossa n' on tuotekaasun moolivirta. (Jantunen & Asplund 1981, s. 17) Kuvassa 11 on nähtävissä esimerkkinä mihin koivuhakkeen (kosteus 20 %, tuhkapitoisuus 0,6 %) lämpöarvo varastoituu tai kuluu myötävirtakaasutuksessa.



Kuva 11. Koivuhakkeen (kosteus 20 %, tuhkapitoisuus 0,6 %) myötävirtakaasutuksen tyypillinen energiatase. (mukaillen Ristimäki 1997, s. 63).

Tuotekaasun palamiskäyttäytyminen polttopölyllä on haastavaa määrittää, sillä palavien kaasujen palamisnopeudet vaihtelevat. Tuotekaasun hiilimonoksidi on palamisnopeudeltaan hidas, kun taas vety on nopea ja metaanin palamisnopeus on vedyn ja hiilimonoksidin väliltä. Näistä osakaasuista koostuvan kaasuseoksen palamisnopeus ei ole osakaasujen pitoisuuksien lineaarinen funktio. Lisäksi palamiskäyttämiseen vaikuttavat myös muut kaasujen ominaisuudet ja niiden yhteisvaikutukset. Tuotekaasussa olevan hiilimonoksidin palamisnopeuden on havaittu kasvavan, jos kaasuseokseen lisätään vetyä, metaania tai vesihöyryä. Hiilidioksidi (CO_2) ja vesihöyry toimivat tuotekaasussa yleensä liekin sammuttajana. Lisäksi rikkaissa seoksissa metaani voi hidastaa omaa palamistaan. (Holopainen et al. 1986, s. 12)

4.2 Tuhka ja hiukkaset

Tuotekaasun tuhka aiheuttaa ongelmia kaasutusjärjestelmään, sillä se pehmenee ja sulaa korkeissa lämpötiloissa. Tästä seuraa tuhkan kuonaantuminen, joka aiheuttaa tukkeumia järjestelmään. Lisäksi tuhkapartikkelit ja tuhkan koostumus aiheuttavat järjestelmän kulumista ja syöpymistä. Tuhkan pehmenemis- ja sulamislämpötilat riippuvat käytettävästä polttoaineesta. Alkalimetallit, kuten kalium, reagoi helposti piioksidin kanssa rikkoen

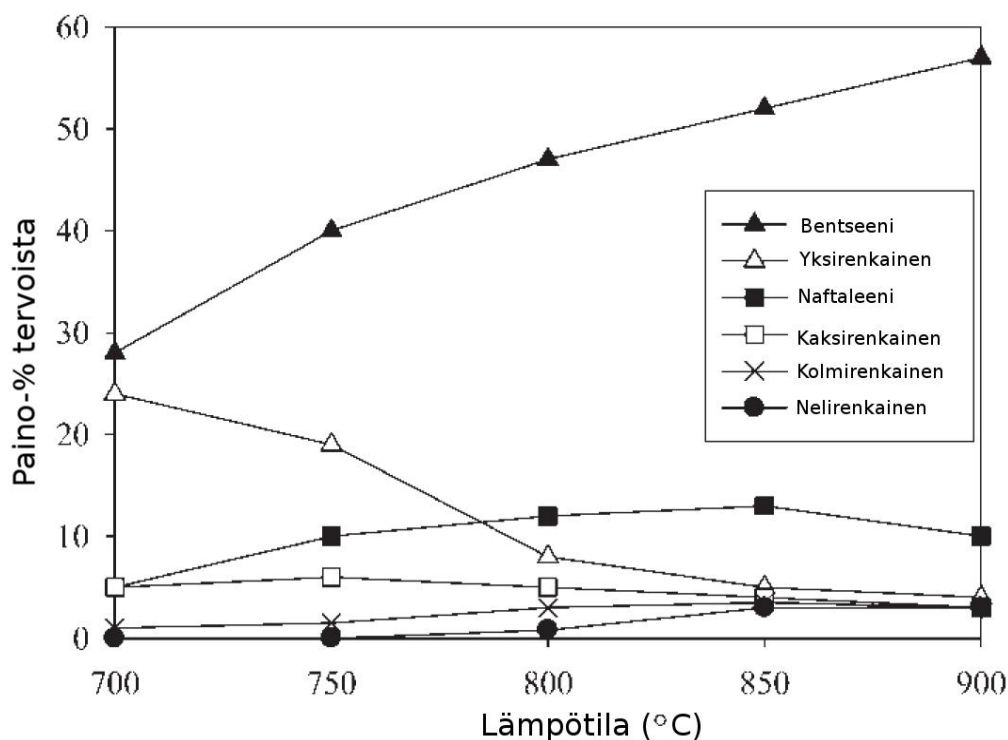
piin ja hapen sidokset jo selvästi alle 900 °C lämpötilassa. Tällöin muodostuu alkalisiliikaatteja ja alkalisulfaatteja. Näiden yhdisteiden sulamispiste voi olla alle 700 °C, jolloin ne takertuvat helposti voimalaitoksen rakenteisiin. (Wang et al. 2008)

Tuotekaasun sisältämät epäorgaaniset hiukkaset ovat peräisin polttoaineen mineraaleista ja palamattomasta polttoaineesta. Hiukkaset ovat haitallisia sekä kaasutusjärjestelmälle että ympäristölle. (Liu 2013, s. 13)

4.3 Tervat

Tervat koostuvat monista erilaisista hiilivedyistä. Yleisesti terva on määritelty moolimassaltaan raskaammaksi kuin bentseeni (C_6H_6), joka on yksirenkainen hiilivety. Terva on useimmissa tapauksissa haitaksi voimalaitosjärjestelmille, sillä se kondensoituu putkiin, lämmönvaihtimiin ja aiheuttaa suodattimien tukkeutumista. Kevyimmät hiilivedyt kulkeutuvat tuotekaasun mukana kaasumaisessa olomuodossa. Tervat heikentävät voimalaitoksen toimivuutta ja lisäävät kustannuksia. (Liu 2013, s. 17; McKendry 2002, s. 60)

Syntyvien tervojen laatuun vaikuttavat käytettävä polttoaine ja kaasutinosuhteet. Ilma-kaasutuksessa syntyy viskositeetiltaan ja reaktiivisuudeltaan alhaisia tervoja. Vesikaasutuksessa syntyy kevyitä nestemäisiä tervoja. Korkean lämpötilan kaasutusolosuhteissa syntyy tervoja, jotka koostuvat pääosin hiilivedyistä. Tutkimuksissa on havaittu myötävirtakiinteäkerroskaasuttimilla saavutettavan erittäin vähätervaista tuotekaasua. Tämä johtuu myötävirtakaasuttimen korkeasta lämpötilasta, joka voi olla 900-1100 °C. Kuvassa 12 on esitetty tervan koostumuksen lämpötilariippuvuus. Matalammissa lämpötiloissa voidaan käyttää katalyyttiä tervojen hajottamiseksi kevyemmiksi yhdisteiksi. Tervojen hajotusta käsitellään kappaleessa 5.1. (McKendry 2002, s. 60)



Kuva 12. Tervan koostumuksen lämpötilariippuvuus. (mukaillen Torres et al. 2007, s 412)

Tervojen sallittu määrä tuotekaasussa riippuu loppukäyttökohteesta. Tervoja ei tarvitse poistaa, mikäli tuotekaasu poltetaan välittömästi polttimessa. Polttomoottoreille sen sijaan tervapitoisuus tulisi olla alle 10 mg/Nm³. Tervojen vaikutusta kiinteäoksidipolttokennoon ei ole täysin selvitetty. Tervat voivat toimia polttoaineena kiinteäoksidipolttokennossa aiheuttamatta vaurioita. Tervan vaikutukset ovat kuitenkin riippuvaisia polttokennossa käytetystä anodityypistä, järjestelmäolosuhteista ja tervan koostumuksesta. Viimeisimpien tieteellisten tutkimusten mukaan tervojen pitoisuus tulisi laskea muutamaa ppm:ään pitkäkestoisessa käytössä. On myös tutkimuksia, joissa suurempi tervojen osuus ei ole vaikuttanut polttokennon suorituskykyyn ja anodilla on tapahtunut tervojen reformointi, jolloin tervat ovat toimineet polttoaineena. (Liu 2013, s. 17)

4.4 Kaasumaiset epäpuhtaudet

Tuotekaasun kaasumaiset epäpuhtaudet koostuvat kevyiden hiilivetyjen lisäksi erilaisista halogeeni-, rikki-, alkali- ja typpiyhdisteistä. Näitä yhdisteitä vapautuu pieniä määriä puupolttoaineen kaasuuntuessa. (McKendry 2002, s. 60)

Tyypilliset halogeeniyhdisteet tuotekaasussa ovat joko vetyhalideja (HCl, HBr, HF) tai metallihalideja (HgCl). Näistä yleisin on vetykloridi (HCl) ja seuraavaksi yleisimmät ovat vetyfluoridi (HF) ja vetybromidi (HBr). Mittauksissa on havaittu vetykloridipitoisuuden

nousevan jopa 200 ppm riippuen puuhakkeen laadusta ja kaasutusolosuhteista. Tuotekaasun vetykloridimolekyylin klooriatomi adsorboituu polttokennossa anodin nikkeli-partikeliin ja heikentää näin polttokennon suorituskykyä. Vetykloridipitoisuutta voidaan pienentää käyttämällä matalan lämpötilan pesureita tai sopivaa sorbenttia korkeissa lämpötiloissa. Puhdistusmenetelmiä esitellään tarkemmin luvussa 5. (Liu 2013, s. 19)

Tuotekaasussa esiintyvä rikki on peräisin puupolttoaineesta. Rikkipitoisuus on puupolttoaineella kuitenkin merkittävästi pienempi kuin hiilellä. Rikistä muodostuu kaasuttimessa rikkivetyä (H_2S) ja karbonyylisulfidia (COS). Useimmiten rikkivety-pitoisuus tuotekaasussa on luokkaa 100 ppm. Näin suuri pitoisuus vaikuttaa polttokennon toimintaan, sillä rikkivety myrkyttää nikkelipohjaisen anodin ja aiheuttaa jännitehäviöitä. Siksi on suositeltavaa laskea rikkivety-pitoisuus alle ppm-tason. Rikin lyhytkestoista vaikutusta kiinteäoksidipolttokennoon on tutkittu laajasti. Pitkän ajan kokeissa on epävarmuutta. Tutkimuksissa on havaittu kiinteäoksidipolttokennon suorituskyvyn heikkenevän lyhytkestoisessa rikkipitoisen kaasun syötössä. Kiinteäoksidipolttokennojen on myös havaittu voivan palautua rikkivety-myrkytyksestä. Palautuminen riippuu anodimateriaalista, rikkivety-pitoisuudesta, lämpötilasta ja rikkivety-pitoisen kaasun syötön kestosta. Rikkipitoisuuden tuotekaasussa voidaan vaikuttaa kaasutusprosessilla, käsittelemällä tuotekaasu adsorptioaineilla tai käyttämällä märkäpesuria. Yleisimmät adsorptioaineet ovat kalkkikivi ja dolomiitti, joita käytetään korkeissa lämpötiloissa parhaan tuloksen saavuttamiseksi. Näistä puhdistusmenetelmistä adsorptio on soveltuvin pienen mittakaavan polttokennojärjestelmään. Tuotekaasun puhdistusmenetelmiä käsitellään laajemmin luvussa 5. (Liu 2013, s. 20-21; Brown et al. 2007. s. 2139)

Riippuen käytettävästä puupolttoaineesta, voi tuotekaasu sisältää merkittäviä määriä natrium- ja kaliumpohjaisia alkalisuoloja. Suolapitoisuudet ovat korkeampia nopeasti kasvavilla puulajeilla (Aravind & de Jong 2012, s. 756). Suolojen höyrystymislämpötila on noin 700 °C tai korkeampi, joten ne höyrystyvät kaasuttimessa. Tuotekaasussa esiintyy suoloista eniten kaliumkloridia (KCl). Suolojen pitoisuuden on mitattu olevan yhteensä välillä 1-10 ppm. Suolat aiheuttavat muun muassa keraamisten suodattimien korroosiota. Lisäksi kaliumkloridipitoisuuden 6 ppm on havaittu laskevan kiinteäoksidipolttokennon suorituskykyä. Taloudellisesti kannattavin alkalien erottamismenetelmä on saada alkalit reagoimaan tuotekaasussa olevien aineiden kanssa, jonka jälkeen ne voidaan poistaa hiukkasten suodatusmenetelmillä. Tuotekaasun jäähdyttäminen ja suodatuslämpötilan alentaminen myös vähentävät kaasulomuodossa esiintyvien alkalimetallien määrää. Lämpötilaa ei kuitenkaan aina voida laskea vaaditulle tasolle, sillä kaasutuksessa syntyvät tervat helposti tukkivat suodattimen alhaisissa lämpötiloissa. Kaasun puhdistusmenetelmiä tarkastellaan luvussa 5. (Liu 2013, s. 16 ja 19)

Tuotekaasussa typpi-yhdisteet ovat pääosin ammoniakkia (NH_3) ja pieniä määriä vetysyanidia (HCN). Vetycyanidipitoisuus voi olla luokkaa 20 ppm ja sen vaikutuksesta polttokennoon ei ole varmaa tietoa. Vetycyanidin poistaminen ei onnistu suodattimilla vaan vaatii vesipesurin, joka jäähdyttää tuotekaasun 50 °C lämpötilaan. Ammoniakki voi

sen sijaan olla kiinteäoksidipolttokennon polttoaine. Kaasuttimessa ei yleensä muodostu ympäristölle haitallisia typen oksideja (NO_x). Typen oksidit muodostuvat typessä (N_2) ja hapesta (O_2) korkeassa lämpötilassa, joka yleensä saavutetaan tuotekaasun käyttökohdassa. Polttokennon typpioksidipäästöt ovat alle 0,5 ppm ja suurin osa näistä päästöistä syntyy jälkipolttimessa. Päästöjen on kuitenkin havaittu olevan selvästi alle EU:n ja USA:n asettamien päästörajoitusten. (Liu 2013, s. 20; McKendry 2002, s. 60; Brown et al. 2009, s. 2139)

Tuotekaasussa voi myös esiintyä elohopeaa, kadmiumia, lyijyä, mangaania, kobolttia, antimonia, seleeniä, berylliumia, arseenia, kromia, nikkeliä ja piitä. Näiden pitoisuus voi olla muutaman ppm:n tai alle ppm:n. Näiden aineiden esiintyvyys on yleisempää viherkasveissa kuin puussa. Näiden aineiden on havaittu vaikuttavan kiinteäoksidipolttokennon Ni/YSZ-anodiin mutta näiden vaikutuksesta Ni/GDC-anodiin ei ole varmaa tietoa. (Aravind & de Jong 2012 s. 758)

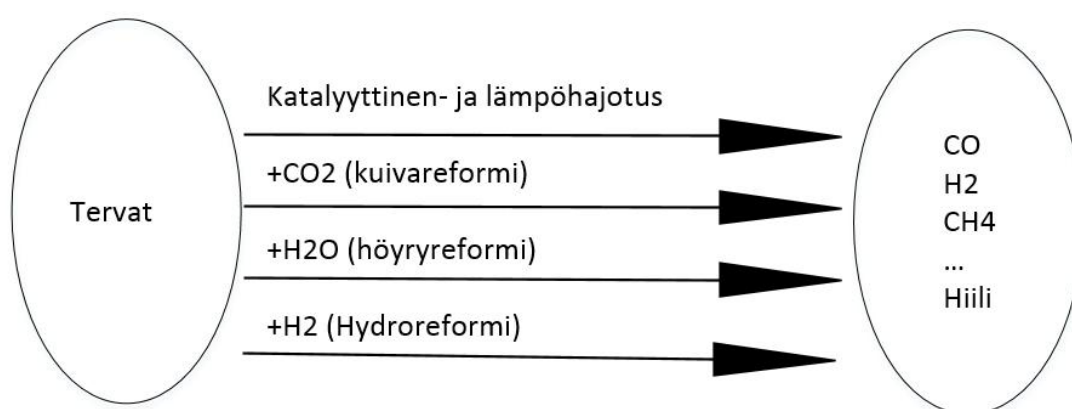
5. TUOTEKAASUN PUHDISTUSMENETELMÄT

Tuotekaasun puhdistaminen on välttämätöntä, jotta kaasua voidaan hyödyntää kehittyneemmillä tavoilla sähköntuotannossa. Polttokennot ovat esimerkiksi erittäin herkkiä epäpuhtauksille, sillä polttokennon anodin likaantuminen heikentää sen toimivuutta merkittävästi.

Tässä luvussa esitellään tuotekaasun erilaisia tuotekaasun puhdistusmenetelmiä ja niiden ominaisuuksia. Puhdistusmenetelmien esittelyssä on keskitytty puhdistusmenetelmiin, joita on testattu tai suunniteltu puukaasukäyttöisen polttokennovoimalaitoksen yhteyteen. Liu (2013, s. 48) on tarkastellut kaasujen puhdistamista polttokennoa varten tervojen hajotuksella, syklonilla, pesureilla ja suodattimilla. Ahrenfeldt et al (2013 s. 1410) ovat suunnitelleet polttokennon yhteyteen suodattimia ja pesureita, joten keskitytään tässä luvussa näiden puhdistusmenetelmien esittelyyn.

5.1 Tervojen hajotus

Tervojen hajotus voidaan toteuttaa katalyyttisesti kaasuttimessa tai sen jälkeisissä reaktioissa, joissa lämpötila on lähellä kaasuttimen lämpötiloja. Tervat voivat reagoida tuotekaasussa olevien kaasukomponenttien kanssa tai hajotusreaktioon voidaan ruiskuttaa lisäksi vesihöyryä tai happea. Tervojen hajotuksella pyritään hajottamaan raskaat hiilivedyt kevyemmiksi hiilivedyiksi tai hiilimonoksidi ja vedyksi. Nämä voidaan toteuttaa esimerkiksi höyry- ja kuivareformi reaktioilla. Kuvassa 13 on havainnollistettu tervojen hajotusreaktioita.



Kuva 13. Tervojen hajotus menetelmät. (mukaillen Aravind 2012, s. 746)

Kuten kuvasta nähdään, tervojen hajoamisessa esiintyy hiilen pelkistymisreaktioita, mikä aiheuttaa katalyyttien hiiltymistä. Katalyyttien toimintakykyä hiiltymisen jälkeen pysty-

tään palauttamaan kaasuttamalla katalyyttiä ilmalla, höyryllä tai vedyllä yli 600 °C lämpötilassa. Tämä kuitenkin heikentää katalyytin aktiivisuutta pysyvästi. (Torres et al. 2007, s 412-413)

Katalyytin vaikutuksesta vesikaasureaktio on myös mahdollinen, mikä lisää tuotekaasun vetypitoisuutta ja vähentää hiilimonoksidipitoisuutta. Tämä reaktio toteutuu tehokkaasti sopivalla katalyytillä 600-800 °C lämpötilassa. Katalyytit yleensä myrkyttyvät rikkiyhdisteissä ja kuluvat kaasuvirran vaikutuksesta, mikä aiheuttaa haasteita katalyyttiselle ter-
van hajotukselle. (Torres et al. 2007, ss. 412-413)

Tervojen hajotukseen voidaan käyttää kiinteitä happokatalyyttiä. Näitä ovat muun muassa alumiinisilikaatti, zeoliitit ja rikitetyt metallioksidit. Näiden katalyyttien heikkoutena on hiilen pelkistymisreaktioiden yleisyys, joka johtaa katalyyttien heikkenemiseen. Katalyyttien toimintakyky on kuitenkin pystytty palauttamaan polttamalla pelkistynyt hiili ilman avulla. Happokatalyyttejä on käytetty myös kaasuttimessa, jolloin niiden on havaittu huuhtoutuvan helposti pois ja lisäksi hiilen pelkistyminen on aiheuttanut ongelmia. (Torres et al. 2007, ss. 412-413)

Kalsium- ja Magnesiumoksidia on myös käytetty katalyyttinä tervojen hajotukseen. Kalsiumoksidin reaktiivisuuden on havaittu olevan selvästi parempi kuin magnesiumoksidin. Sen sijaan dolomiitilla, joka koostuu kalsium- ja magnesiumoksidista suhteessa 1:1, on havaittu olevan parempi reaktiivisuus kuin pelkällä magnesiumoksidilla. Korkeissa lämpötiloissa dolomiitti luovuttaa hiilidioksidia saavuttaakseen osin tai täysin kalsinoidun muodon.

Kalsinoituneen dolomiitin katalyyttiseen aktiivisuuteen vaikuttaa tuotekaasun hiilidioksidin osapaine, joka on oltava riittävän pieni, jotta dolomiitin kalsinoituminen voi tapahtua. Vesihöyryn lisäämisen on havaittu vähentävän hiilen pelkistymistä ja parantavan aromaattisten hiilivetyjen hajoamista. Kun dolomiittia on käytetty kaasuttimessa, sen heikot mekaaniset ominaisuudet ovat aiheuttaneet poishuuhtoutumista. Kaasuttimen jälkeisissä sekundääri reaktioissa dolomiitti on kasvattanut vedyn määrää suhteessa hiilimonoksidin. Sen sijaan hiilidioksidin ja metaanin määrässä ei ole havaittu suuria muutoksia. Sekundäärireaktioissa vesihöyryn lisäämisen on havaittu parantavan tervojen hajotusta. (Torres et al. 2007, ss. 416-417)

Rautaa eri muodoissa on käytetty katalyyttinä tervojen hajotukseen. Tutkittuja materiaaleja ovat rautapelletit, sintrattu rauta ja ankeriitti. Ankeriitti on karbonaattikivi, johon on sitoutunut kalsiumia, rautaa, mangeessiumia ja mangaania. Pelletti- ja sintrattu rauta koostuvat pääosin magnetiitista (Fe_2O_4) ja pienestä määrästä hematiittia (FeO_3). Ankeriitin katalyyttinen aktiivisuus on suuruudeltaan dolomiitin tasoa, kun taas sintratulla ja pellettiraudalla se on alhaisempi. Lisäksi oliviiniä on tutkittu katalyyttimateriaalina. Se sisältää magnesiumia ($\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$) ja rautaa ($\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$). Oliiviinin kovuudesta johtuen, se on nähty houkuttelevana petimateriaalina. Sitä on käytetty yhdessä dolomiitin kanssa ja

tutkimuksissa sen on havaittu olevan 40% heikompi katalyytti kuin dolomiitin. Oliivin on kuitenkin havaittu pienentävän hiukkasten määrää tuotekaasussa 80 prosentilla. (Torres et al. 2007, s. 419)

Nikkelikatalyyttejä on käytetty yleisesti metaanin höyryreformoinnissa ja vetyreaktioissa. Sen hyödyntämistä kaasuttimen jälkeisissä tervan hajotusreaktioissa on myös laajasti tutkittu. Nikkelikatalyytin käyttö kasvattaa tuotekaasun hiilimonoksidi- ja vetypitoisuutta. Tutkimuksissa on havaittu vetyhiilikonversion paranevan lämpötilan noustessa ja vesihöyrymäärän lisääntyessä. Vesihöyrymäärää kuvataan höyry-hiilisuhteella. Hiilivedyistä kevyimmät reagoivat herkimmin nikkelikatalyyttiin ja raskaimmat, monirenkaiset, hiilivedyt heikoimmin. Raskaimmat hiilivedyt vaativat lisäksi suuremman höyry-hiilisuhteen, jotta vältetään hiilen pelkistysreaktioilta. Pitkäkestoisissa kokeissa on kuitenkin havaittu hiilen pelkistymisen muodostuvan ongelmaksi. (Torres et al. 2007, s. 421-422)

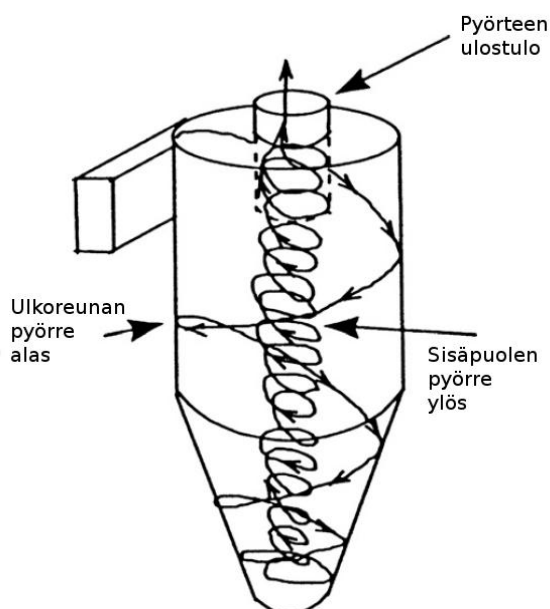
Katalyyttimateriaalia, joka koostuu koboltista ja magnesiumoksidista (Co/MgO) on myös tutkittu. Sitä on pyritty hyödyntämään nikkelikatalyytin tavoin höyryreformoinnissa naptaliinille. Alustavat kokeet ovat osoittaneet sen pystyvän toimimaan paremmin katalyyttinä raskaille hiilivedyille. Lisäksi on tutkittu katalyyttiä, joka koostuu rodiumista, ceriumoksidista ja piioksidista (Rh/CeO₂/SiO₂). Sen on havaittu olevan pitkäikäisempi kuin nikkelikatalyytin ja vähentävän hiilen pelkistymistä. Lisäksi sen on tutkimuksissa havaittu kestävän jopa 180 ppm rikkivetypitoisuuden (H₂S). (Torres et al. 2007, ss. 422-423)

Zirkoniumoksidikatalyyttejä ja jalometallikatalyyttejä on myös tutkittu tervojen hajotuksessa. La₂O₃-ZrO₂ on osoittautunut parhaimmaksi zirkoniumoksidikatalyyteistä. Tämän on havaittu sietävän hyvin rikkiä ja pystyvän hajottamaan tervoja ja ammoniakkia jo 600-700 °C lämpötilassa. Tervojen hajotuksessa kyseinen katalyytti on osoittautunut tehokkaammaksi naftaleenin hajotuksessa kuin kevyempien hiilivetyjen kuten toluenin hajotuksessa. (Rönkkönen 2014, s. 74)

Tervojen hajotukseen voidaan hyödyntää myös lämpöhajotusta. Tämä toteutetaan yleensä 800-1250 °C lämpötilassa. Lämpöhajotus voidaan toteuttaa kaasuttimessa pidentämällä tuotekaasun viipymäaikaa kaasuttimessa tai saattaa tuotekaasu kosketuksiin muulla tavalla toteutetun kuumen pinnan kanssa. Tuotekaasun osittainen poltto on myös yksi tapaa nostaa tuotekaasun lämpötila tervojen hajotuksen vaatimalle tasolle. Tervojen lämpöhajotus ilman katalyyttiä on haastavaa, sillä tervat eivät hajoa helposti pelkällä lämpöhajotuksella. Käyttämällä katalyyttiä saavutetaan yleensä parempi hajotussuhde. Erilaisilla plasmaruiskuilla on myös onnistuttu saavuttamaan hyviä tuloksia tervan lämpöhajotuksessa. Plasmaruiskujen heikkoutena kuitenkin on niiden korkea hinta, lyhytikäisyys ja korkea energiankulutus. (Torres et al. 2007, s. 427)

5.2 Syklonit

Syklonissa hyödynnetään hiukkasten massan hitautta niiden erottamisessa tuotekaasusta. Hiukkaspitoinen tuotekaasu johdetaan tangentiaalisesti sykloniin, jossa syntyy pyörre. Syklonin ulkokehällä pyörteen kulkusuunta on alaspäin ja sisäkehällä ylöspäin, kuten kuvassa 14 on esitetty. Hiukkasten suuremmasta tiheydestä johtuen, ne erottuvat muusta kaasusta niiden törmätessä syklonin seinään ja menettäessä liikemäärää. Hiukkaset kulkeutuvat syklonin alaosaan, josta ne ovat myöhemmin poistettavissa. (Cortés & Gil 2007, s. 412)



Kuva 14. Syklonin toimintaperiaate (Cortés & Gil 2007, s. 413)

Sykloni on verrattain halpa ja tehokas kaasun puhdistusmenetelmä suuremmille hiukkasille. Syklonit pystyvät erottamaan 1000 Pa painehäviöllä yli 90 % hiukkasista, joiden halkaisija on suurempi kuin $5\mu\text{m}$. Sykloneiden hiukkasten erottelukyky heikkenee hiukkaskoon ollessa alle $10\mu\text{m}$. Pienimmät hiukkaset saattavat kimmota syklonin seinästä tai nousta syklonin pohjalta ylöspäin virtaavan pyörteen mukana. Yhdistämällä sykloni ja pyörrepesuri on saavutettu $2,5\mu\text{m}$ hiukkasille 85 % erottelukyky, joka on 15 prosenttia parempi kuin pelkän syklonin. (Liu 2013, s. 13; Cortés & Gil 2007, s. 412)

5.3 Pesurit

Pesureilla pystytään poistamaan tuotekaasusta kiinteitä ja kaasumaisia epäpuhtauksia samanaikaisesti. Pesureissa käytettävä neste saatetaan kosketuksiin kaasussa olevien epäpuhtauksien kanssa. Tällöin niiden koko ja massa kasvavat, jolloin ne voidaan erottaa

tuotekaasusta. Pesurineestettä voidaan käyttää myös neutralisoimaan kaasun epäpuhtauksia. Pesureissa on yleensä erilliset suodattimet ennen ja jälkeen pesurin. Esisuodatin suodattaa kaasusta isoimmat hiukkaset ennen pesuria ja pesurin jälkeen oleva suodatin suodattaa pienimmät hiukkaset, jotka eivät erottuneet pesurissa. Pesureiden houkuttelevuutta rajoittaa niiden korroosioalttius ja lisäksi pesurissa syntyvän likaisen pesunesteen hävittämisen haasteellisuus. (Cooper & Alley 2011; Liu 2013, s. 14)

Pesureiden toteutustapoja on useita. Pesurineste voidaan ruiskuttaa sumusuuttimella puhdistettavan tuotekaasuvirtaan. Ruiskutus voidaan toteuttaa myötä- ja vastavirtaruiskutuksen lisäksi myös ristivirtaruikutuksena. Näiden pesureiden heikkoutena on niiden suhteellisen matala hiukkasten erotuskyky ja suuttimien tukkeutuminen käytössä. Suuttimien puhdistaminen ja uusiminen on merkittävin huoltotarve näille pesurityypeille. (Cooper & Alley, 2011)

Pyörrepesuri on yhdistetty syklonin ja märkäpesurin ominaisuudet. Siinä puhdistettava kaasu virtaa pyörteisesti, mikä parantaa pesurinesteen pisaroitumista. Tästä seuraa pienempi pisarakoko ja parempi hiukkasten erotuskyky. Syklonipesuritornin kuluttaa suihkutornipesuria vähemmän pesurineestettä, mutta aiheuttaa suuremman painehäviön. (Cooper & Alley 2011)

Venturipesuri koostuu kuristetusta putkesta ja pesurinesteen suuttimista. Pesurineste ruiskutetaan pesurin kurkkuun, jossa virtauksen nopeus on suuriin ja paine matalin. Venturipesurilla on hyvä hiukkasten erotuskyky ja se on helppo huoltaa ja asentaa. Heikkoutena on suuri painehäviö. (Cooper & Alley 2011)

Kiinteäpetipesuritorni koostuu yhdestä tai useammasta täytemateriaali kerroksesta, jotka kasvattavat puhdistettavan kaasun ja pesurinesteen kosketuspinta-alaa. Täytemateriaali-kerrokset pidetään märkinä pesurinesteen syötöllä. Pesurin yläosassa pisarat poistetaan erillisellä pisanapoistimella. Kiinteäpetipesuritorni soveltuu erityisesti kaasumaisten aineiden poistoon tuotekaasusta. Hiukkasten poistaminen on myös mahdollista mutta se lisää pesurin huoltotarvetta. (Cooper & Alley 2011)

Pesuri voidaan toteuttaa myös ohjaamalla puhdistettava kaasu suurella nopeudella pesuriliuosaltaaseen. Tämän jälkeen pisarat erotetaan kaasusta törmäyttämällä virtaus levyihin, jotka muuttavat virtauksen suuntaa. Tällaisesta pesurista on käytetty nimeä Orifice-pesuri. Yksi Orifice-tyyppisen pesurin toteutustapa on Impingement-pesuri, jossa puhdistettava kaasu johdetaan seulamaisen levyn läpi. Levy pidetään märkinä ruiskuttamalla siihen pesurineestettä. (Cooper & Alley 2011)

Kuivapesureissa käytetään pesurinesteen sijasta kiinteää sorbenttiainetta, joka syötetään kaasuvirtaan. Sorbenttiaineena voidaan käyttää alkaleja, jotka reagoivat happojen kanssa muodostaen suoloja, jotka voidaan erottaa hiukkasten erotusmenetelmillä. Kuivapesureiden tehokkuus on rajallinen, mutta sitä voidaan parantaa lisäämällä kosteutta tai jatkokäsittelemällä kaasu märkäpesurilla. (Cooper & Alley 2011)

Pesureita vertaillaan yleensä pienimmällä hiukkaskoolla, jonka pesuri on pystynyt suodattamaan. Yleensä ilmoitetaan hiukkasen koko mikrometreinä (μm) ja prosenttiosuus, jonka pesuri on pystynyt hiukkasista suodattamaan. Taulukossa 5 on esitetty muutamien pesurityyppien viitteelliset suodatuskyvyt ja neste-kaasusuhdeluku. (Cooper & Alley 2011)

Taulukko 5. Pesureiden viitteellisiä suodatuskyvyn ja neste-kaasusuhdeluvun arvoja

Pesurityyppi	Suodatuskyky	Nesteen kulutus (l/m^3)
Suihkupesuri	90 % (+8 μm)	0,13-2,67
Syklonipesuri	97 % (+5 μm)	0,27-1,34
Impingement-pesuri	97 % (+5 μm)	0,27-0,67
Orifice-pesuri	97 % (+5 μm)	0,27-0,53
Venturi	98 % (+0,5 μm)	0,40-2,01

Neste-kaasusuhdeluku (liquid-to-gas ratio) on pesureiden vertailumenetelmä. Se kuvaa käytetyn nesteen määrää suhteessa pesuriin syötettyyn kaasun määrään. Kasvattamalla käytetyn nesteen määrään saavutetaan yleensä puhtaampi kaasu, mutta samalla pesurin käyttökustannukset kasvavat. Tästä syystä neste-kaasuarvolle on tärkeä löytää vaaditulle kaasunpuhtaudelle optimoitu taso. Pesureiden suorituskykyyn vaikuttavat myös suodatettavien hiukkasten koko, kaasun virtausnopeus ja käytettävä pesurineste. (Cooper & Alley, 2011; Liu 2013, s. 14)

5.4 Suodattimet

Suodatin koostuu huokoisista materiaaleista, jotka päästävät kaasut lävitse mutta sitovat (adsorboivat) hiukkaset itseensä. Suodattimet poistavat tehokkaasti halkaisijaltaan kokoluokan 0,5-100 μm hiukkaset. Suodatin voidaan rakentaa eri vyöhykkeistä, joilla on erilaiset suodatusominaisuudet. Suodattimen valintaan vaikuttavat muun muassa suodatusnopeus, hiukkasten ominaisuudet ja käytettävä mekanismi. Suodattimilla pystytään pääsemään 95-99,9 % suodatuskykyyn. Suodatintyypit voidaan jakaa kolmeen pääryhmään: Pussisuodattimiin, levysuodattimiin ja raepetisuodattimiin. (Liu 2013, s. 14)

Pussisuodatin koostuu huokoisesta materiaalista, joka suodattaa kaasusta kiinteät hiukkaset. Suodatusmateriaalina voidaan käyttää erilaisia kuituja, jotka on valmistettu esimerkiksi puuvillasta, paperista, nylonista ja grafiitista. Suodatinmateriaalin valintaan vaikuttavat suodatettavan kaasun koostumus, vallitseva paine ja lämpötila. Yleisesti pussisuodattimia käytetään 120-180 °C lämpötilassa, mutta niitä on myös mahdollista käyttää korkeammissa lämpötiloissa. Pussisuodattimien painehäviö on luokkaa 20000 Pa. Pussisuodattimia on käytetty laajasti teollisuudessa, sillä niillä on lähes 100% suodatuskyky yli 1 μm hiukkasille. Alle 1 μm hiukkasten suodatuksessa pussisuodattimien painehäviö

nousee kohtuuttoman suureksi. (Liu 2013, s. 15)

Levysuodattimet eroavat pussisuodattimista siten, että niiden rekenne on jäykkä ja käyttölämpötila on korkea. Levysuodattimia on myös mahdollista käyttää matalissa lämpötiloissa ($<400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Levysuodattimia on sekä keraamisia että metallisia ja toteutustapoja on useita. Yksi toteutustapa on niin sanottu kynttiläsuodatin, jossa suodatus-elementti koostuu useista suodatinputkista. Tällä tavalla on pystytty kasvattamaan suodatuspinta-alaa. Kynttiläsuodattimiin on myös voitu yhdistää tervan hajottaminen käyttämällä suodatusmateriaalina katalyyttiä. Tällöin kynttiläsuodatin pystyy poistamaan sekä hiukkaset että tervat tuotekaasusta $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa. Levysuodattimilla yleensä päästään lähes 100% suodatuskykyyn ja alle 0,1 ppm hiukkaspitoisuuksiin noin 20000 Pa painehäviöllä. (Siemeone et al. 2010; Liu 2013, s. 15)

Raepetisuodattimet ovat yleensä sylinterin muotoisia säiliöitä, jotka on täytetty raemaisella suodatusmateriaalilla, kuten hiekalla, jonka hiukkasen säde on pieni. Suodatettavan kaasun partikkelit adsorboituvat petimateriaaliin. Petisuodatin voi olla tyypiltään kiinteäpeti, leijupeti- tai kiertopetisuodatin. Kiinteäpetisuodattimen heikkoutena on, että kaasuvirta on aina pysäytettävä suodatin materiaalin puhdistuksen ajaksi. Leijupetisuodatin sen sijaan voi toimia keskeytyksettä, mutta se ei ole niin tehokas suodattamaan suodatettavan kaasun pienimpiä partikkeleita. Pintakäsitellyn aktiivihiihen on havaittu olevan erittäin tehokas adsorptioaine muihin aineisiin verrattuna. Sillä on saavutettu jopa 100 % suodatuskyky rikkivedylle. Lisäksi aktiivihiihen hävittäminen on helppoa. Raepetisuodattimien käyttölämpötila on yleensä alle $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja painehäviö on suuruusluokkaa 500-1500 Pa. (Liu 2013, s. 15 ja 21)

Sähkösuodattimien toimintaperiaate perustuu kahden elektrodin väliin luotuun sähkökenttään. Sähkökentän läpi virtaavan kaasun hiukkaset ionisoituvat, jonka jälkeen ne tarttuvat neutraaliin levyyn, josta ne voidaan myöhemmin irrottaa. Sähkösuodattimet ovat erittäin tehokkaita suodattimia ja suodatuskyky on yli 99%. Lisäksi ne ovat energiatehokkaita, sillä ne vaikuttavat ainoastaan hiukkasiin eikä muuhun virtaavaan kaasuun. Sähkösuodattimien painehäviö on vain 500-2500 Pa mutta niiden houkuttelevuutta pieniin CHP-voimalaitoksiin rajoittaa niiden korkea hinta. (Liu 2013, s. 15-16)

6. POLTTOKENNOTEKNIikka

Polttokennot ovat yksi vaihtoehto tuottaa sähköä ja lämpöä puupohjaisesta tuotekaasusta. Yleisesti polttokennojen etuna pidetään niiden hyötysuhdetta, yksinkertaisuutta, hiljaisuutta ja pieniä päästöjä. Polttomoottoreista ja kaasuturbiineista poiketen polttokennoilla on hyvä hyötysuhde myös pienen kokoluokan sovellutuksissa. Tämä etu on erityisen tärkeä hajautetussa sähkön- ja lämmöntuotannossa. Polttokennoissa on vähän tai ei ollenkaan liikkuvia osia, mikä tekee niistä luotettavia, pitkäikäisiä ja hiljaisia. Käytettäessä polttoaineena vetyä päästöt ovat vettä. Jos polttoaine sisältää hiiltä, ovat päästöt veden lisäksi hiilidioksidia. (Larminie et al. 2003, s. 23)

Tässä luvussa käsitellään ensin polttokennojen toimintaa yleisellä tasolla, jonka jälkeen vertaillaan eri kennotyyppejä. Tämän jälkeen esitellään yksityiskohtaisemmin kiinteäoksidipolttokennon teoriaa. Kiinteäoksidipolttokenno valikoitui tarkasteltavaksi kennotyypiksi, sillä se on tällä hetkellä soveltuvin puukaasukäyttöiseen pienvoimalaitokseen.

6.1 Polttokennot yleisesti

Polttokennot jaetaan matalan- ja korkeanlämpötilan polttokennoihin. Matalanlämpötilan polttokennoissa polttolaineena käytetään puhdasta vetyä ja ne ovat soveltuvampia esimerkiksi pienenälektronikan energialähteiksi. Korkeanlämpötilan polttokennot soveltuvat hyvin pien- ja mikro-CHP-voimalaitoksiin, sillä korkea toimintalämpötila mahdollistaa kennosta poistuvien kaasujen tuntevan entalpian hyödyntämisen kaukolämpönä. (Larminie et al. 2003)

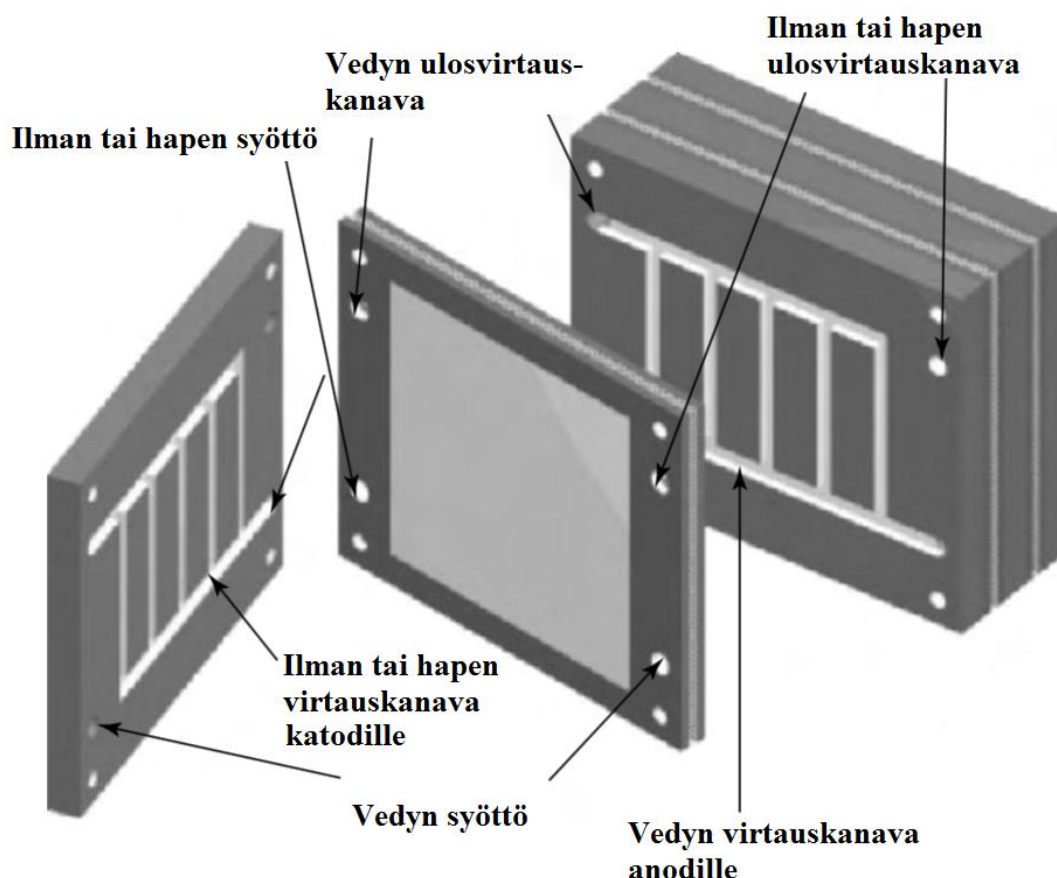
Tässä luvussa esitetään polttokennoihin liittyvää teoriaa, joka pätee useimpiin kennotyyppeihin. Lopuksi esitellään yleisimmät kennotyypit ja vertaillaan niiden ominaisuuksia. Ominaisuuksien vertailussa on keskitytty puukaasukäyttöisen voimalaitoksen kannalta keskeisiin seikkoihin.

6.1.1 Polttokennojen toiminta

Yksinkertaisimmillaan polttokenno koostuu kahdesta anodina ja katodina toimivasta elektrodista sekä näitä yhdistävästä elektrolyytistä. Polttokennossa polttoaine syötetään anodille ja ilma syötetään katodille. Polttoaine reagoi anodilla, jossa käytetään yleensä katalyyttiä reaktioiden toteuttamiseksi. Reaktiossa polttoaineen vetymolekyyli luovuttaa kaksi elektronia, joista muodostuu sähkövirta anodin ja katodin välille. Vedyn positiivinen ioni kulkeutuu elektrolyytin läpi katodille, jossa se reagoi ilman hapen kanssa. (Larminie et al. 2003, s. 4)

Anodilla tapahtuvien reaktioiden määrään ja nopeuteen voidaan vaikuttaa valittavalla katalyytillä, anodin lämpötilalla ja pinta-alalla. Pinta-alan kasvattamisella on keskeinen rooli polttokennojen kehityksessä. Anodi valmistetaan huokoisesta materiaalista, jolloin niiden reagoiva pinta-ala voi olla tuhansia kertoja suurempi kuin kennon pituudesta ja leveydestä määritetty pinta-ala. Riippuen polttokennotyypistä anodin tulee kestää korkeita lämpötiloja ja sisältää katalyyttiä, mikä tekee mikrorakenteiden kehittämisestä haasteellista. Polttokennojen suorituskyvyn vertaamiseen pinta-alan suhteen käytetään yksikönä virrantiheyttä A/m². (Larminie et al. 2003, s 6)

Yksittäisen polttokennon jännite on suuruusluokkaa 0,7 Volttia. Jotta saadaan toteutettua suurempi jännitteinen kennosto, tulee kennot liittää sarjaan. Vierekkäisten kennojen anodi ja katodi yhdistetään toisiinsa bipolaarilevyllä, joka toimii sekä kaasujen erottimena että virranjohtimena. Bipolaarilevyn hyvä sähkönjohtuvuus on erittäin tärkeää, jotta polttokennon tuottamaa virtaa voidaan kasvattaa kärsimättä kuitenkaan suuresta jännitteen alenemasta. Elektrodiin huokoisuus asettaa myös oman haasteensa bipolaarilevyjen suunnittelulle, sillä kaasuvuodot bipolaarilevyjen ohi on minimoitava. Kuvasta 15 on nähtävissä kaasuvirtauksien eräs toteutustapa polttokennostossa. (Larminie et al. 2003, s. 6)



Kuva 15. Kaasujen virtaus polttokennostossa. (Larminie et al. 2003, s 13)

6.1.2 Hyötysuhde

Polttokennojen hyötysuhdetta ei ole helppoa määrittää yksiselitteisesti. Polttokennossa tapahtuvassa kemiallisessa reaktiossa Gibbsin energia on mahdollista muuttaa sähköksi. Tämän perusteella voitaisiin määritellä polttokennon sisäiseksi hyötysuhteeksi

$$\eta = \frac{\text{tuotettu sähköenergia}}{\text{Gibbsin energian muutos}}. \quad (4)$$

Gibbsin energian itseisarvo kuitenkin pienenee lämpötilan kasvaessa, mikä heikentää polttokennon teoreettista maksimihyötysuhdetta. Vertaamalla polttokennolla tuotettua sähkön määrää polttoaineen polttamisessa vapautuvaan energia määrän, saadaan vertailukelpoinen hyötysuhde muihin sähkön tuotantomenetelmiin. Tämä voidaan esittää kaavalla

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f} \times 100\%, \quad (5)$$

missä ΔG_f on reaktion Gibbsin energian muutos ja ΔH_f on reaktion muodostumisentalpian muutos. (Larminie *et al.* 2003, s. 32 ja s. 42)

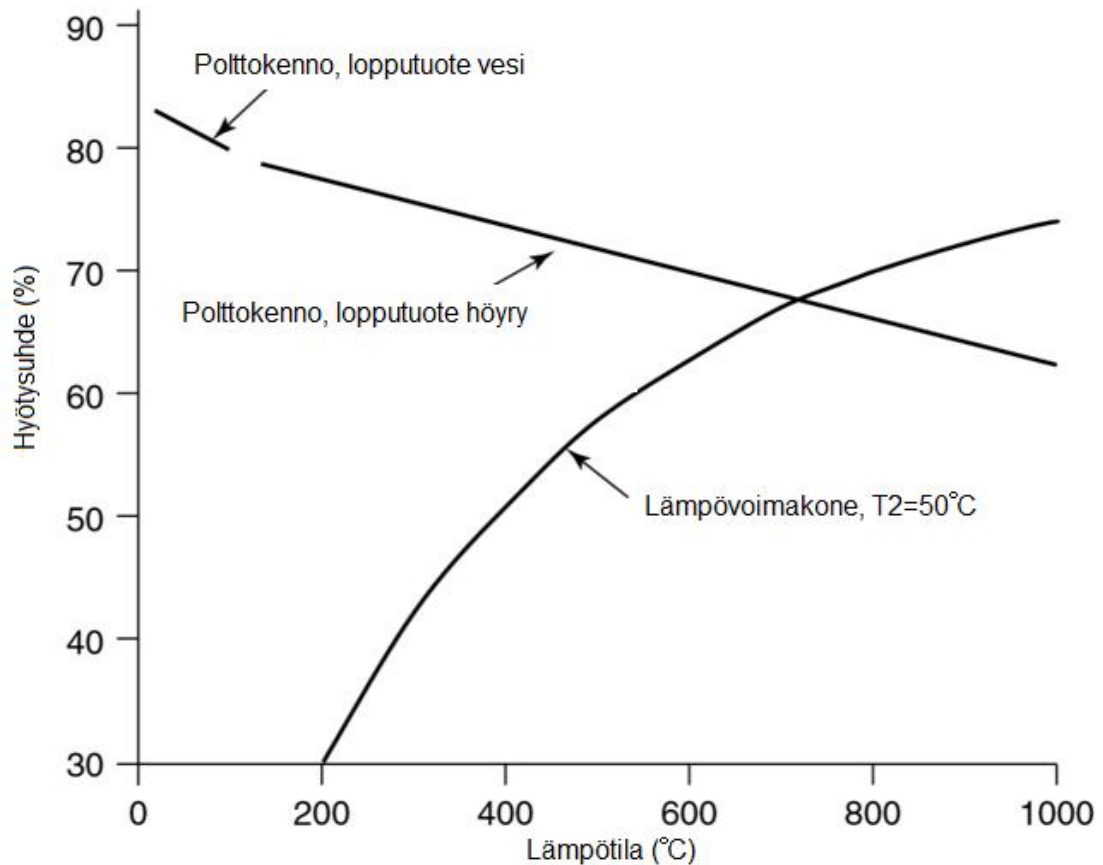
Gibbsin energia määritellään entalpian (H) ja entropian (S) avulla ja se voidaan kirjoittaa muotoon

$$G = H - TS, \quad (6)$$

mistä on nähtävissä Gibbsin energian riippuvuus lämpötilasta T . (Larminie *et al.* 2003, s. 291) Tästä seuraa, ettei polttokennon teoreettinen maksimihyötysuhde ole korkeissa lämpötiloissa parempi kuin lämpövoimakoneen. Lämpövoimakoneen teoreettinen maksimihyötysuhde määritellään Carnotin yhtälöllä

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (7)$$

missä T_1 on lämpövoimakoneen käyttölämpötila. T_2 on lämpötila, johon höyry tai kaasu voidaan jäähdyttää. (Larminie *et al.* 2003, s. 31) Kuvassa 16 on esitetty vetykäyttöisen polttokennon ja lämpövoimakoneen maksimihyötysuhteen muutos lämpötilan funktiona.



Kuva 16. Vetykäyttöisen polttokennon ja lämpövoimakoneen maksimihiötysuhteen kuvaajat. (mukaillen Larminie et al. 2003, s. 33)

Kuvaajasta on nähtävissä, että polttokennon teoreettinen hiötysuhde laskee lämpötilan kasvaessa. Käytännössä polttokennojen sisäiset häviöt kuitenkin pienenevät lämpötilan kasvaessa, mistä johtuen korkean lämpötilan polttokennoilla saavutetaan matalan lämpötilan polttokennoja korkeampi hiötysuhde. Polttokennojen sisäisiä häviöitä tarkastellaan tarkemmin luvussa 6.1.3. Korkean lämpötilan kennojen etuna on myös niiden hukkalämmön soveltuvuus kaukolämpönä hyödynnettäväksi. Kuvaajasta tärkein huomio kuitenkin on, ettei polttokennojen teoreettinen maksimihiötysuhde ole korkeissa lämpötiloissa lämpövoimakonetta korkeampi. (Larminie et al. 2003, s. 33)

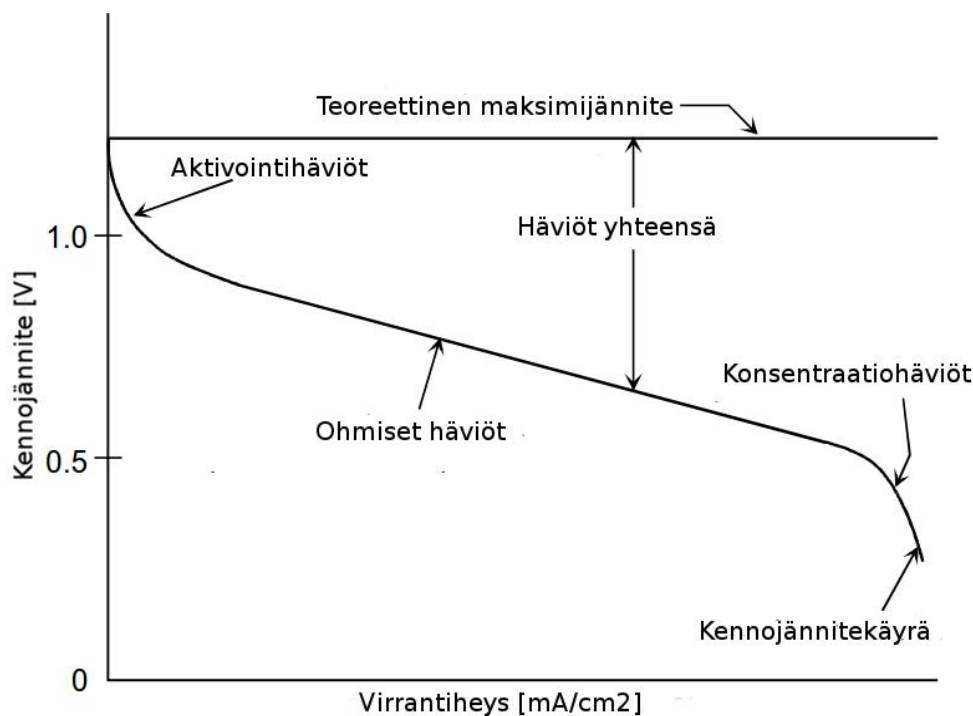
Polttokennojen hiötysuhteen kannalta epäedullista on myös, etteivät ne pysty hyödyntämään polttoainetta kokonaisuudessaan. Osa polttoaineesta virtaa kennoston läpi hyödyntämättömänä. Tätä polttokennon ominaisuutta tarkastellaan polttoaineen käyttöasteen avulla (utilization factor, μ_f), joka on määritelty olevan

$$\mu_f = \frac{\text{hyödynnetty polttoaine}}{\text{syötetty polttoaine}} \quad (8)$$

(Larminie et al. 2003, s. 35).

6.1.3 Häviöt

Polttokennoissa syntyy sisäisiä häviöitä, joita ovat aktivointihäviöt, vuotovirtahäviöt ja ohmiset häviöt. Kuvassa 17 on esitettyä häviöiden riippuvuus virrantiheydestä.



Kuva 17. Häviöiden vaikutus polttokennon jännitteeseen virrantiheyden funktiona (muokailen EG&G Techni-cal Services 2004, s 2-12, 2-10).

Kuvasta nähdään, että aktivointihäviöt ovat merkittävimpiä pienillä virrantiheyksillä. Virrantiheys on pieni esimerkiksi polttokennoa käynnistettäessä. Suuremmilla virrantiheyksillä ohmiset häviöt ovat merkittävimät. Jos pyritään erittäin suuriin virrantiheyksiin, polttoaineen konsentraatio pienenee liikaa. Tämä aiheuttaa jännitteen romahduksen, kuten kuvasta 17 on nähtävissä. Konsentraatiot ovat heikoimmat lähellä ulosvirtauskanavia, mistä johtuen sähköön virrantiheys näillä alueilla pienenee. Jännite sen sijaan laskee koko kennossa, sillä bipolaarilevyjen sähköjohtavuus on hyvä. Konsentraatiomuutosten vaikutus on suurin korkean lämpötilan polttokennoissa. (Larminie et al. 2003, s. 39)

Aktivointihäviöt johtuvat elektrodeilla tapahtuvien reaktioiden hitaudesta. Elektrodien pinnalla tapahtuvat reaktiot koostuvat useista sähkökemiallisista reaktioista, joilla jokaisella on oma reaktionopeus ja jokainen vaatii oman aktivointienergian. Aktivointihäviöt riippuvat käytettävästä katalyytistä, elektrolyytin mikrorakenteista, reagoivien aineiden reaktiivisuudesta ja myös vähän virrantiheydestä. (EG&G Technical Services 2004, s 2-12, 2-10)

Vuotovirtahäviöt syntyvät, kun vetyionit kulkeutuvat polttokennon elektrolyytin läpi

tuottamatta sähkövirtaa. Tätä ilmiötä kutsutaan polttoaineen ylivuodoksi. Vuotovirtahäviöillä ei ole suurta merkitystä polttokennon hyötysuhteen kannalta ja on merkitsevä ainoastaan matalan lämpötilan polttokennoissa. Yleisesti vuotovirtahäviöt ovat suuruudeltaan vain muutaman mA/cm^2 . (Larminie et al. 2003, ss. 53-54)

Polttokennon *ohmiset häviöt* syntyvät polttokennon elektrolyytissä, elektrodien pinnalla sekä bipolaarilevyissä. Merkittävimmät häviöt syntyvät elektrolyytissä, jonka läpi ionit kulkevat. Erityisesti elektrolyytin ionienjohtavuus korostuu kiinteäoksidipolttokennoissa. Ohmisia häviöitä pienennetään käyttämällä mahdollisimman hyvin sähköä johtavia elektrodeja, kiinnittämällä huomiota bipolaarilevyjen liitoksiin ja valmistamalla mahdollisimman ohuita elektrolyyttejä. (Larminie et al. 2003, ss. 56-57)

6.1.4 Polttokennotyypit

Polttokennotyyppejä on kehitteillä useita erilaisia. Yleisimmin polttokennotyypit jaotellaan käytettävän elektrolyyttimateriaalin perusteella. Näitä polttokennotyyppejä ovat:

- Polymeerielektrolyyttipolttokennot (PEFC)
- Alkalipolttokennot (AFC)
- Fosforihappopolttokennot (PAFC)
- Sulakarbonaattipolttokennot (MCFC)
- Kiinteäoksidipolttokennot (SOFC)

Polymeerielektrolyyttipolttokennoista käytetään, Larminie et al. (2003, s. 67) mukaan, myös nimeä PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). (EG&G Technical Services 2004, s 1-7)

Elektrolyyttimateriaali määrittää polttokennon käyttölämpötilan, joka taasen vaikuttaa polttokennossa käytettävään polttoaineeseen. Matalan lämpötilan polttokennoissa polttoaineen tulee olla pääosin vetypitoista. Lisäksi polttoaine ei saa sisältää hiilimonoksidia (CO), joka myrkyttää anodilla yleisesti käytetyn platinakatalyytin. Korkean lämpötilan kennoissa hiilimonoksidi ja metaani (CH_4) voidaan muuttaa sisäisen reformoinnin avulla vedyksi. Lisäksi hiilimonoksidia ja metaania on mahdollista käyttää suoraan polttoaineena, sillä ne voidaan hapettaa sähkökemiallisesti korkean lämpötilan polttokennoissa. (EG&G Technical Services 2004, s 1-7)

Polttokennotyypit eroavat elektrolyytin ja käyttölämpötilan lisäksi myös muilta ominaisuuksiltaan. Näitä eroja on eritelty taulukossa 6. Alkalipolttokenno on jätetty pois taulukosta, koska sille olisi kaikki taulukossa esitetyt kaasut myrkkijä. Vertailuun on valittu neljä parhaiten puukaasusovellukseen sopivaa polttokennoa.

Taulukko 6. Polttokennotyyppien vertailu. (mukaillen EG&G Technical Services 2004, s 1-8)

Kenno	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Lämpötila	40-80 °C	205 °C	650 °C	600-1000 °C
Lämpötilan hallinta	Kaasut + nestemäinen jäähdytysaine	Kaasut + Nestemäinen jäähdytysaine tai höyryn tuotto	Sisäinen reformi + kaasut	Sisäinen reformi + Kaasut
H ₂ vaikutus	Polttoaine	Polttoaine	Polttoaine	Polttoaine
CO vaikutus	Myrkkyy (50 ppm)	Myrkkyy (<0,5%)	Polttoaine	Polttoaine
CH ₄ vaikutus	Ohenne	Ohenne	Ohenne	Polttoaine
CO ₂ - ja H ₂ O vaikutus	Ohenne	Ohenne	Ohenne	Ohenne
H ₂ S ja COS vaikutus	Ei tiedossa	Myrkkyy (<50 ppm)	Myrkkyy (<0,5ppm)	Myrkkyy (<1,0 ppm)
Edut	-Nopea käynnistys -Suuri tehotiheys -Kiinteä elektrolyytti	-Kypsä teknologia -Kaupallinen	-Polttoainejoustavuus -Edullinen katalyytti -CHP-soveltuva	-Paras polttoainejoustavuus -Edullinen katalyytti -CHP-soveltuva -Kiinteä elektrolyytti -Paras rikinsietokyky -Pitkä elinikä (putkimallisella)
Heikkoudet	-Kallis katalyytti -Vain vety-polttoaine -CO on myrkkyy	-Alhainen tehotiheys -kallis katalyytti -Vain vety-polttoaine -CO on myrkkyy -Nestemäinen elektrolyytti	-Hidas käynnistys -lyhyt elinikä -CO ₂ kierrätys katodille -Nestemäinen elektrolyytti	-Alhainen tehotiheys -Hidas käynnistys -Lämpöjännitykset -Tiivistys (levymallisella) -Kalliit materiaalit ja valmistuskustannukset

Katalyyttimateriaalinen lisäksi polttokennoja luokitellaan myös käyttävän polttoaineen perusteella. Yksi esimerkki on suora-alkoholipolttokenno (DAFC) tai suorametanolipolttokenno (DMFC). Näiden toiminta perustuu yleensä PEFC-tyyppiseen polttokennoon, jossa metanoli tai muu alkoholi voi toimia suoraan polttoaineena. (EG&G Technical Ser-

vices 2004, s 1-8) Toinen esimerkki on suorahiilipolttokenno, joka ei tarvitse erillistä kaasutusprosessia vaan pystyy käyttämään kiinteää hiiltä anodilla polttoaineena. Siinä hiili (C) hapetetaan anodilla korkeassa lämpötilassa. Tällöin kennossa muodostuu sähköä ja päästönä on hiilidioksidia (CO_2). (Cao et al. 2007)

6.2 Polttokenno puukaasuvoimalaitoksessa

Tuotekaasun koostumus aiheuttaa rajoitteita voimalaitokseen sopivan polttokennotyyppin valinnassa. Sulakarbonaatti- (MCFC) ja kiinteäoksidipolttokenno (SOFC) voivat käyttää hiilimonoksidia polttoaineena, joten keskitytään polttokennotyyppin valinnassa näiden kahden kennon vertailuun. Kumpikin polttokennotyyppi soveltuu korkean käyttölämpötilan johdosta erinomaisesti CHP-voimalaitokseen. Sulakarbonaattikennon vaatii riittävän hiilidioksidin syötön katodipuolelle, sillä CO_2 -ioni toimii varauksen kuljettajana elektrolyytissä. Tämä tekee sulakarbonaatti kennon rakenteesta monimutkaisemman. Kiinteäoksidikennossa syötetään katodille happea, jota on riittävästi ilmassa. (Larminie et al. 2003)

Sulakarbonaattikennossa on nestemäinen elektrolyytti, joka on voimakkaasti korroosioiva. Tämä aiheuttaa haasteita kennon eliniälle. Kiinteäoksidikennon kiinteällä elektrolyytillä on pystytty välttämättään nämä ongelmat. Kiinteäoksidi polttokennon etuna on myös parempi rikkivedyn sietokyky. (Larminie et al. 2003) Tästä syystä lähempään tarkasteluun valitaan puukaasukäyttöiseen pienvoimalaitokseen parhaiten soveltuva kiinteäoksidipolttokenno.

6.2.1 Kiinteäoksidipolttokennon rakenne

Kiinteäoksidipolttokennot voivat olla rakenteeltaan erilaisia. Mahdollisia toteutustapoja on useita. Kiinteäoksidipolttokennot ovat yleensä rakenteeltaan joko tasomaisia (planar), putkimaisia (tubular) tai yksiosaisia (monolithic). (Liu 2013, s. 26)

Tasorakenteella saavutetaan hyvä tehotehoisuus ja alhaisemmat valmistuskustannukset verrattuna putkimalliseen rakenteeseen. Se kuitenkin vaatii hyvän tiivistyksen, jotta vältetään polttoaineen vuodoilta. Polttoaineen vuodosta seuraa alhaisempi tehontuotto, huono polttoaineen käyttöaste ja suuret lämpörasitukset, mikä aiheuttaa kennoston heikentymistä. (Liu 2013, s. 26) Tasorakenteisen kiinteäoksidipolttokennon mekaaninen tuenta voidaan toteuttaa usealla eri tavalla. Yksi vaihtoehto on anodituettu kennosto. Siinä anodin paksuus on luokkaa 300-800 μm , elektrolyytin ollessa 20 μm ja katodin 50 μm . Tämän rakenteen etuna on elektrolyytin ohuus, mikä mahdollistaa alhaisemman käyntilämpötilan ja suuren virrantiheyden. Elektrolyyttituetussa kennostossa elektrolyytin paksuus on noin 500 μm . Tällöin anodin ja katodin paksuudet ovat noin 50 μm . Elektrolyytin paksuudesta johtuen, tässä tuentamenetelmässä elektrolyytin resistanssi on suuri, mikä pienentää virrantiheyttä. Lisäksi käyntilämpötilan on oltava korkeampi kuin anodituetussa kennostossa. Kennoston tuenta voidaan toteuttaa myös erillisellä yhdyslevyllä.

Tämän toteutustavan etuna on, että anodi, elektrolyytti ja katodi voivat olla ohuita. Tästä seuraa kennoston korkea virrantiheys, nopea lämpeneminen ja jäähtyminen sekä pienemmät materiaalikustannukset. (Apfel et al. 2006, ss. 370-371)

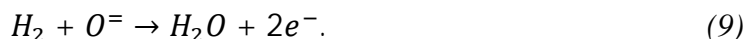
Putkirakenteisen kiinteäoksidipolttokennon etuna on, ettei se tarvitse tiivistystä, mikä tekee sen toiminnasta vakaan pitkäkestoisessa käytössä. (Liu 2013, s. 26) Putkirakenteisen kennoston heikkoutena on alhainen virrantiheys, joka on paljon pienempi kuin anodituetulla tasorakenteisella kennostolla. Alhainen virrantiheys johtuu putkirakenteisen kennoston pitkistä sähkövirran kulkureiteistä. Putkirakenteisen kennoston tehotiheys on myös pieni, mikä johtuu putkimaisen rakenteen geometriasta. Tätä heikkoutta on pyritty parantamaan pienentämällä putkien halkaisijaa. Tästä on seurannut, että putkisto on tarvinnut tiivistää, jolloin on kohdattu samat haasteet kuin tasorakenteisissa kennostoissa. (Apfel et al. 2006, s. 372)

Kiinteäoksidipolttokennossa anodina on yleensä zirkonium-pohjainen keraamien ja metallien yhdistelmä. Metallikomponenttina toimii yleensä nikkeli, joka on hyvä sähkönjohde ja on kemiallisesti vakaa. Lisäksi nikkeliä voidaan hyödyntää katalyyttinä polttokennon sisäisessä maakaasun höyryreformoinnissa. Maakaasun reformissa polttoaineeseen lisätään vesihöyryä, jolloin muodostuu vetyä ja hiilimonoksidia. (Larminie et al. 2003, s. 209)

Elektrolyyttinä kiinteäoksidipolttokennossa on oksidi-ioneja johtava keraaminen materiaali, joka voi olla esimerkiksi yttriumoksidilla stabiloitua zirkoniumia. Elektrolyyttimateriaalien oksidi-ionien johtuvuus saavutetaan yleensä vasta korkeassa lämpötilassa, joten kiinteäoksidipolttokennon käyttölämpötilan on oltava kyseistä lämpötilaa korkeampi. EG&G Technical Services (2004, s 1-12) mukaan kiinteäoksidipolttokennon käyttölämpötila on välillä 600-1000 °C. (Larminie et al. 2003, s. 209)

Katodimateriaalin kehittäminen kiinteäoksidipolttokennolle on ollut haastavaa. Nykyisin katodi valmistetaan elektroneja johtavista oksideista tai elektroneja ja ioneja johtavista keraamiseoksista. Yleisin katodimateriaali on strontiumilla saostettu lantaani-manganiitti. (Larminie et al. 2003, s. 209)

Kiinteäoksidipolttokennon anodilla vety ja hiilimonoksidi reagoivat katodilta elektrolyytin läpi kulkeutuneiden negatiivisten oksidi-ionien kanssa. Vedyn ja oksidi-ionin reaktio anodilla on



Hiilimonoksidin ja oksidi-ionin reaktio on vastaavasti



Katodilla happimolekyyli ionisoituu muodostaen kaksi negatiivisesti varautunutta oksidi-
ionia reaktioyhtälön



mukaisesti. Kokonaisreaktio vedylle kiinteäoksidipolttokennossa on



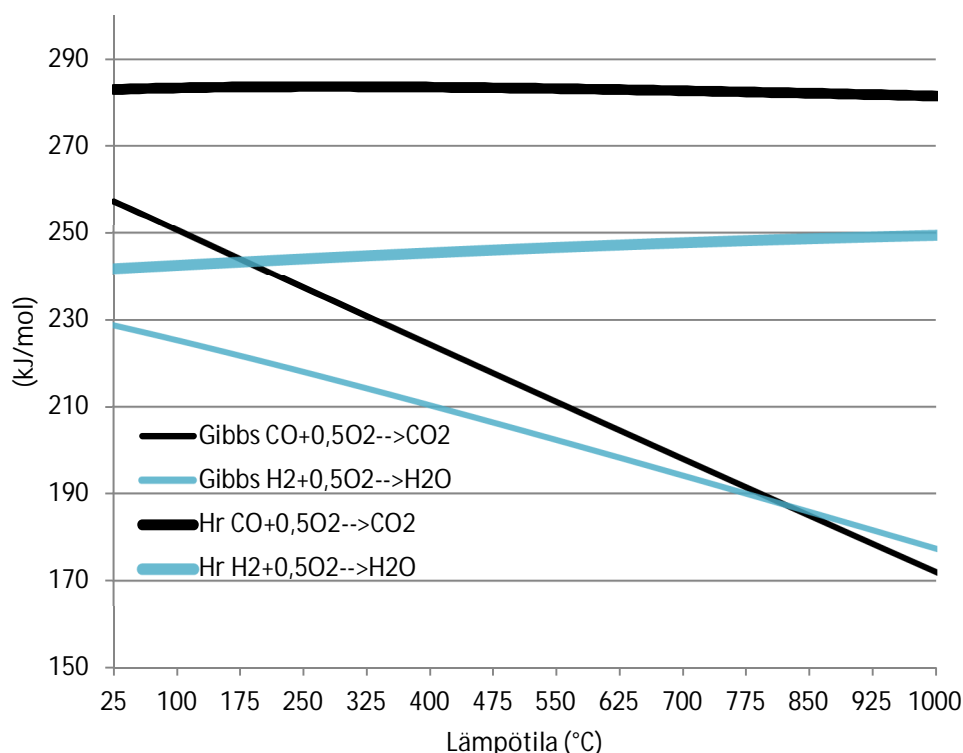
ja vastaavasti hiilimonoksidille



Reaktiotuotteet muodostuvat kiinteäoksidipolttokennossa anodille toisin kuin useim-
missa muissa polttokennotyypeissä. (Larminie et al. 2003, s. 208)

6.2.2 Sähkö- ja lämpöteho

Polttokennon toimintalämpötila vaikuttaa kennon maksimihiötysuhteeseen. Luvussa 0
esitettiin polttokennon maksimihiötysuhteen olevan Gibbsin energian ja reaktioentalpian
suhde. Kuvassa 18 on esitetty vedyn ja hiilimonoksidin hapettumisen reaktioentalpiaoi-
den ja Gibbsin energioiden itseisarvot lämpötilan funktiona.



Kuva 18. Vedyn ja hiilimonoksidin hapettumisen reaktioentalpioiden ja Gibbsin energioiden itseis-arvo lämpötilan funktiona. Kuvaaja on määritetty aineiden entalpioiden ja entropioiden sovitteiden avulla (NIST chemistry webbook).

Kuvasta on nähtävissä, että hiilimonoksidireaktion Gibbsin energian itseisarvo pienenee nopeammin kuin vetyreaktion. Gibbsin energiat ovat samat näillä reaktioilla noin 820 °C lämpötilassa. Lämpöä reaktioissa vapautuu reaktioentalpian ja Gibbsin energian erotus (Larminier et al 2003, s. 170), joten hiilimonoksidin hapettumisreaktiosta vapautuu enemmän lämpöä kuin vedyn hapettumisreaktiosta. Polttokennon lämpötilan hallintaa käsitellään tarkemman luvussa 6.2.4.

6.2.3 Epäpuhtauksien sietokyky

Kiinteäoksidipolttokennojen kestävyys vaikuttaa suuresti käytettävän polttoaineen epäpuhtaudet. Merkittävimmät epäpuhtaudet ovat hiili-, rikki- ja klooriyhdisteet sekä hiukkaset. (Haga et al. 2008; Kendall & Kendall 2016, s. 480; Hofmann et al. 2008, s. 2834)

Tervat ja muut hiiliyhdisteet voivat toimia polttoaineena kiinteäoksidipolttokennossa. Niiden heikkoutena kuitenkin on hiilen pelkistyminen, jota edesauttaa anodilla yleisesti käytetty nikkelikatalyytti. Tervoista herkimmin hiilen pelkistymistä aiheuttaa bentseeni, jonka jälkeen herkimpiä ovat raskaammat hiilivedyt, kuten tolueni, bentsopyreeni ja naptaleeni, joka erittäin vakaa ja siksi vaikea hajottaa (Mermelstein et al. 2008, s. 493). Hiilen pelkistyminen heikentää katalyytin toimintaa ja lyhentää polttokennon elinikää. Hiilen

pelkistymistä voidaan ehkäistä kasvattamalla happi-hiilisuhdetta (O/C-ratio), joka voidaan määrittää kaavalla

$$O/C = \frac{2V'_{CO_2} + V'_{CO} + V'_{H_2O}}{V'_{CH_4} + V'_{CO_2} + V'_{CO}}, \quad (14)$$

jossa osoittajassa on happikomponenttien tilavuusvirta (V'_O) ja nimittäjässä hiilikomponenttien tilavuusvirta (V'_C) (Kendall & Kendall 2016, s. 445). Happi-hiilisuhdetta voidaan korottaa kasvattamalla vesihöyryn pitoisuutta tuotekaasussa, mikä edesauttaa höyryreformointireaktion toteutumista. (Kendall & Kendall 2016, s. 479) happi-hiilisuhteen termodynaaminen tasapaino saavutetaan suhteen ollessa suurempi kuin 2. Korkea polttoaineen käyttöaste (>50%) mahdollistaa pienemmän happi-hiilisuhteen käyttämisen. Tämä johtuu anodilla sähkökemiallisessa reaktiossa muodostuvasta vesihöyrystä ja hiilidioksidista, jotka ehkäisevät hiilen pelkistymistä. (Mermelstein et al. 2009, s. 5043)

Hiilen pelkistymistä voidaan ehkäistä myös CO₂-reformoinnilla ($C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$) ja osittaisella palamisella ($C + 0,5O_2 \leftrightarrow CO$). CO₂-reformoinnin todennäköisyyttä voidaan lisätä kasvattamalla hiilidioksidipitoisuutta. Osittainen palaminen toteutetaan lisäämällä oksidi-ionien virtaa anodille kasvattamalla kennon virrantiheyttä. Vaikka höyryreformointi ja CO₂-reformointi kumpikin ehkäisevät hiilen pelkistymistä, voi näiden reaktioiden yhteisvaikutus olla heikompi kuin jos vain toinen reaktioista toteutuisi. (Mermelstein et al. 2011, ss. 5032-5033)

Hiilen pelkistymistä pyritään ehkäisemään ja sen sietokykyä parantamaan kehittämällä uusia anodimateriaaleja. Tällaisia ovat esimerkiksi sähköä johtavat oksidi-materiaalit. (Kendall & Kendall 2016, s. 479)

Rikkiyhdisteet (H₂S, COS) tuotekaasussa heikentävät nikkelikatalyytin toimintaa. Pitkäkestoinen rikkiyhdisteiden vaikutus katalyyttiin on tuhoisa, vaikkakin lyhytkestoisesta rikkimyrkytyksestä nikkelikatalyytti voikin toipua. Toipuminen saavutetaan käyttämällä polttokennoa rikittömällä polttoaineella. Toipuminen kestää kennon lämpötilasta riippuen tunneista jopa päiviin. Kennon toimintalämpötila vaikuttaa myös anodin myrkyttymisherkkyyteen. Matsuzaki & Yasuda (2000, ss. 263-269) ovat havainneet 1000 °C lämpötilassa toimivan kennon heikentyvän vasta yli 2 ppm:n rikkipitoisuudella. Kun vastavasti 900 °C lämpötilassa toimivan kennon havaittiin heikkenevän 0,5 ppm:n rikkipitoisuudella ja 750 °C lämpötilassa toimivan kennon 0,05 ppm:n rikkipitoisuudella. Barnett et al. (2004, s. 37) havaitsivat taasen 10 ppm rikkipitoisuudella kennon heikkenevän enemmän 800 °C lämpötilassa kuin 700 °C lämpötilassa, mikä on ristiriidassa Matsuzakin ja Yasudan tekemien havaintojen kanssa. Selvää kuitenkin on, että rikkipitoisuus vahingoittaa kennoa ja rikkipitoisuus tuotekaasussa pitää minimoida. Pienen kokoluokan kiinteäoksidipolttokennosovelluksissa rikki voidaan poistaa adsorptiolla käyttämällä muun muassa aktiivihiltä. Aktiivihiiisuodatin voidaan myös uudelleen aktivoida lämpökäsittelyn avulla. (Kendall & Kendall 2016, s. 480; Matsuzaki & Yasuda, 2000, ss. 263-269)

Klooriyhdisteet, kuten vetykloridi (HCl), heikentävät kiinteäoksidipolttokennon toimintaa. Vetykloridin on havaittu vaikuttavan polttokennoon hyvin samalla tavalla kuin rikki-vety (H_2S) mutta heikommin. Trempley et al. (2007 s. 354) ovat havainneet kennon suorituskyvyn heikkenemisen pysähtyvän yli sata tuntia kestäneen hydkloridipitoisen poltto-aineen syötön jälkeen. Kennon on myös havaittu voivan palautua kloorimyrkytyksestä, kun kennoon on syötetty klooritonta polttoainetta. Alle 1 ppm vetykloridipitoisuuden ei olla havaittu vahingoittavan nikkelipohjaista anodia. Näin alhainen vetykloridipitoisuus on saavutettavissa käyttämällä sorbentteja kaasun puhdistusmateriaalina. (Trempley et al. 2007 s. 354)

Tuotekaasun mukana kulkeutuvat hiukkaset vaikuttavat polttokennoon vastaavalla tavalla kuin hiilen pelkistymisen. Hiukkaset takertuvat huokoiseen anodiin ja heikentävät katalyytin toimintaa. Hiukkaset aina $10\text{ }\mu\text{m}$ asti on havaittu elektronimikroskoopilla takertuvan anodiin. (Hofmann et al. 2008, ss. 1835-2840)

6.2.4 Lämpötilan hallinta

Kiinteäoksidipolttokennon lämpötilan hallinta on tärkeää, sillä toimiakseen se vaatii riittävän korkean lämpötilan, jotta elektrolyytti johtaisi oksidi-ioneja. Materiaalien lämpölaajeneminen on lisäksi haaste materiaalien yhteensopivuudelle ja tiivistyksen toteuttamiselle. (EG&G Technical Services 2004, s 1-12) Kennomateriaalien lämmönkestävyys asettaa ylärajan kennoston toimintalämpötilalle (Apfel et al. 2006, s. 376).

Kiinteäoksidipolttokenno on käynnistysvaiheessa lämmitettävä vähintään sen alhaisimpaan toimintalämpötilaan. Usein lämmitys on toteutettava niin nopeasti kuin mahdollista aiheuttamatta kuitenkaan vaurioita kennostoon. Kennoston sisäinen lämmönjohtavuus on pieni, mikä aiheuttaa lämpötilagradientteja kennostoon. Kennosto lämmitetään toimintalämpötilaan yleensä johtamalla kuumia kaasuja joko anodille, katodille tai kummallekin. Kuumat kaasut tuotetaan ulkoisella polttimella ja lämmönvaihtimella. (Apfel et al. 2006, s. 373)

Kun kennosto saavuttaa käyntilämpötilan, sillä voidaan tuottaa sähköä. Tällöin kennosto vaatii jäähdytystä sisäisen lämmöntuoton siirtämiseksi. Jäähdytys toteutetaan joko anodilla tai katodilla tuomalla kaasuvirrat alemmassa lämpötilassa kuin kennoston käyntilämpötila. Tämä myös aiheuttaa lämpötilagradientteja kennostoon, mikä luo haasteen lämpötilan hallinnalle. Yleisin lämpötilan hallintamenetelmä on säätää katodipuolen ilman lämpötilaa ja massavirtaa. Katodipuolelle syötetään ilmaa yleensä yli stökiometrisen ilmantarpeen. Ilmakerroin (λ) on yleensä suuruusluokkaa 4-10. Ilmakertoimen kasvattamisen haittapuolena on, että se aiheuttaa suuremman sähkönkulutuksen puhaltimille ja vaatii suuremman lämmönvaihtimen pinta-alan esilämmittimellä. (Apfel et al. 2006, s. 373)

Katodipuolen massavirran tarvetta voidaan hillitä anodipuolen endotermisillä kemiallisilla reaktioilla. Tällainen on muun muassa metaanin höyryreformointi, joka on toteutettavissa kiinteäoksidipolttokennon toimintalämpötiloissa. Jotta höyryreformointi voidaan toteuttaa, vaatii se riittävän suuren vesihöyrypitoisuuden anodipuolen kaasuvirrassa. (Apfel et al. 2006, s. 373)

Yleensä kiinteäoksidipolttokennon käyttölämpötila on korkeampia kuin kennoston toiminnan mahdollistava lämpötila. Tämä mahdollistaa kennoston pysymisen sen toiminnan kannalta riittävän korkeassa lämpötilassa tunteja tai päiviä sen sammuttamisen jälkeen. Toimintavalmiuden kesto riippuu kennoston lämpöeristyksestä. Passiivisen lämmöneristyksen lisäksi toimintavalmiuden kesto voidaan lisätä aktiivisesti käyttämällä poltinta kuumien kaasujen kierrättämiseksi kennostossa. Kennoston pitäminen toimintalämpötilassa on tärkeää, sillä kennoston uudelleen lämmittäminen rasittaa kennostoa. Kennosto kestää rakenteesta riippuen eri määrän uudelleen käynnistyksiä. Kiinteäoksidikennot kestävät vähemmän kuin 100 käynnistystä. Tämä ei ole ongelma, jos kennosto ajetaan alas kerran tai kahdesti vuodessa. Jos alasajotiheys on suurempi, tulee kennosto pitää toimintalämpötilassa käyttämättömyyden ajan. (Apfel et al. 2006, ss. 377-378)

6.2.5 Polttokennon hallinta

Polttokennon ohjauksella hallitaan tuotettua sähkö- ja lämpötehoa. Lisäksi sillä hallitaan polttokennon lämpötilaa, polttoaineen käyttöastetta ja happi-hiilisuhdetta. Tyypillisesti polttokennosto toimii staattisesti ja sähkötehoa säädellään kennosta otetulla sähkövirralla. Suurin sallittu sähkövirran muutos on kuitenkin rajoitettava riippumaan kaasuvirtojen ja lämpötilan hallinnasta. Yleensä kaasuvirran säätely on riippuvainen kennostolle ja polttoaineelle suunnitellusta polttoaineen käyttöasteesta. Polttoaineen käyttöaste pyritään pitämään lähellä optimaalista käyttöastetta kuitenkin ylittämättä sitä. Polttoaineen käyttöaste riippuu kennosta otetusta sähkövirrasta ja polttoainevirrasta. (Halinen 2015, s. 29)

Happi-hiilisuhdetta voidaan säädellä joko ulkoisella vesihöyryn syötöllä tai kierrättämällä kennossa hapettuneet kaasut takaisin polttoainevirtaan. Yleisesti käytetään happi-hiilisuhteen arvoa kaksi (2) höyryreformoinnin toteuttamiseksi. Tarvittava vesihöyryn määrä voidaan määrittää, kun polttoainevirta ja polttoaineen käyttöaste tiedetään. (Halinen 2015, s. 29)

Polttokennon ja polttimen lämpötila on pidettävä ennakkoon määritellyissä rajoissa, jotta vältetään kennoston vaurioituminen ja suorituskyvyn heikkeneminen. Lämpötilan hallinta toteutetaan säätämällä kaasujen virtausmääriä ja niiden lämpötilaa. Tämä voidaan toteuttaa erilaisilla kaasun ohivirtauksilla ja haaroituksilla. (Halinen 2015, s. 30)

6.2.6 Sähköverkkoon liittyminen

Jotta polttokennojen tuottama tasavirta (DC) voidaan syöttää sähköverkkoon, on tasavirta

muutettava tehoelektroniikalla vaihtovirraksi (AC). DC-AC-invertterin hyötysuhde on yleensä 94-98% ja se vaatii toimiakseen 410-1000V tulojännitteen.

Yksittäisen kennon jännite on alle 1 V ja sarjaan kytketyn kennoston jännite on yleensä alle 100 V. Tästä syystä kennoston synnyttämä jännite on korotettava DC-DC-konvertterilla DC-AC-invertterille sopivaksi. Mitä suurempi on DC-DC-konvertterilla toteutettava jännitteen nosto, sitä suuremmat ovat myös siitä aiheutuvat häviöt. Tästä syystä kennoston jännite tulisi nostaa mahdollisimman korkeaksi. Tämä kuitenkin vaatii kennoston paremman sähköisen eristyksen ja korkeamman kennoston toimintalämpötilan, mikä tekee kennoston suunnittelusta haasteellisemmän ja heikentää kennoston toimintavarmuutta. (Halinen 2015, s. 28)

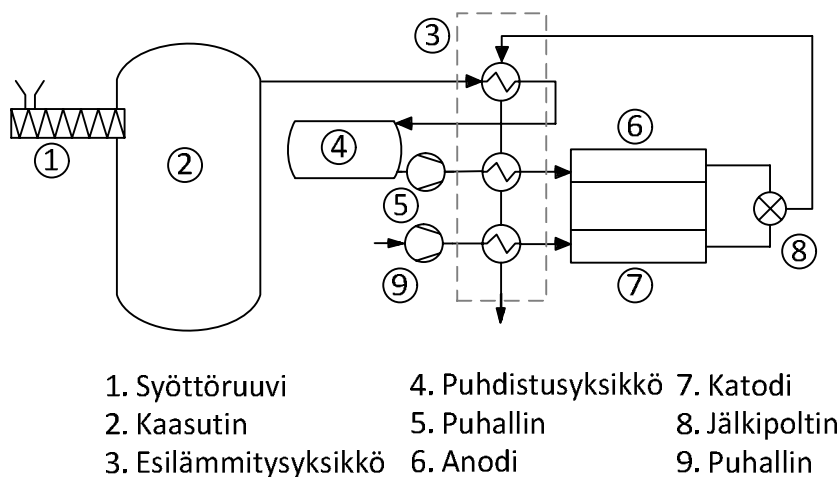
7. VOIMALAITOKSEN TOTEUTUS

Tässä luvussa käsitellään puukaasukäyttöisen polttokennovoimalaitoksen toteutusta. Ensimmäisenä hahmotellaan voimalaitoskaavio. Tämän jälkeen tarkastellaan lähemmin voimalaitoksen pääkomponentteja ja niiden ominaisuuksia.

Komponenttien esiteltyt ominaisuudet perustuvat pääosin kirjallisuudesta löytyviin suuntaantaviin arvoihin. Osa arvoista perustuu mittaustuloksiin.

7.1 Voimalaitoskaavio

Puukaasukäyttöisen polttokennovoimalaitoksen toteuttamiseen on useita vaihtoehtoja. Toteutustavat vaihtelevat riippuen kaasuttimesta, puhdistusyksiköstä ja valitusta kaasujen esilämmityksen toteutustavasta. Panopoulos et al. (2006, s. 572) ovat muun muassa hyödyntäneet lämpöputkia siirtääkseen polttokennon hukkalämpöä kaasuttimeen. Ahrenfeldt et al (2013) ovat hyödyntäneet kaasuttimesta poistuvan tuotekaasun tuntuvaa entalpiaa puun kuivaukseen ja höyryn tuottoon. He ovat hahmotelleet puukaasulla toimivan polttokennovoimalaitoksen, jossa puhdistusyksikkö toimii matalassa lämpötilassa ja kiinteäoksidipolttokennon hukkalämpö hyödynnetään kaasuturbiinissa. Tässä työssä valittiin voimalaitoksen toteutustavaksi kuvan 19 voimalaitoskaavion mukainen järjestely.



Kuva 19. Tässä työssä tarkasteltavan puukaasukäyttöisen polttokennovoimalaitoksen voimalaitos-kaavio.

Polttokennovoimalaitokselle tyypillistä on, että anodi- ja katodipuolen kaasuvirtaukset toteutetaan erillisillä puhaltimilla. Tuotekaasun puhallin on tässä työssä sijoitettu puhdistusyksikön jälkeen riippumatta kaasun lämpötilasta tässä kohdassa. Lämpötilan vaikutusta puhaltimen vaatimaan tehoon tarkastellaan voimalaitoksen mallintamisen tuloksissa.

Voimalaitoskaaviosta on nähtävissä, että jälkipolttimen savukaasujen tuntuvaa entalpiaa hyödynnetään ensin tuotekaasun esilämmitykseen puhdistusyksikölle. Tämän jälkeen tuotekaasun lämpötila nostetaan tarvittaessa polttokennon vaatimalle tasolle. Viimeisenä esilämmityksyksikössä on katodi-ilman esilämmittimen lämmönvaihdin. Voimalaitoskaaviossa ei ole otettu kantaa kaukolämmön lämmönvaihtimien toteutukseen, sillä se riippuu voimalaitoskonseptista, joiden suunnittelu on rajattu työn ulkopuolelle.

7.2 Myötävirtakaasutin ja tuotekaasun koostumus

Tässä luvussa valitaan voimalaitoksen kaasutin, sen ominaisuudet, käytettävä polttoaine ja tuotekaasun koostumus epäpuhtauksineen. Kaasuttimeksi tässä toteutuksessa valitaan myötävirtakiinteäkerroskaasutin. Tämä kaasutintyyppi valittiin, sillä se soveltuu alle 1 MW teholuokan kaasutussovelluksiin ja sillä on mahdollista tuottaa vähätervaista tuotekaasua. Myötävirtakaasuttimen optimaalinen toiminta edellyttää puupolttoaineelta riittävän suurta palakokoa ja alhaista kosteuspitoisuutta. Lisäksi tuhkan sulamislämpötilan tulisi olla mahdollisimman korkea. Taulukossa 7 on esitetty tässä työssä tarkasteltavan puupolttoaineen koostumus, joka perustuu voimalaitoksesta mitattuun hakesekoitteen koostumukseen.

Taulukko 7. Puupolttoaineen koostumus

Puupolttoaineen koostumus	
Kosteus [m-%]	17
Tuhka [m-%]	0,4
Alkuaine	[m-%]
C	51,10
H	6,20
N	0,08
O	42,60
S	0,02

Myötävirta kaasuttimessa puupolttoaine poltetaan ali-ilmalla, jolloin syntyvät savukaasut sisältävät palavia kaasuja, kuten hiilimonoksidia, vetyä ja metaania. Syntyvien savukaasujen koostumukseen vaikuttaa kaasutusolosuhteet, kuten luvussa 4.1 on esitetty. Zainal et al. (2002) ovat tutkimuksissaan saavuttaneet tuotekaasun lämpöarvon huipun käyttämällä ilmakerrointa 0,388 myötävirtakaasuttimessa. Tässä työssä oletetaan kaasuttimen toimivan tällä ilmakertoimella.

Kaasuttimessa syntyvän tuotekaasun koostumus voidaan määrittää laskemalla kaasujen tasapainokoostumus kaasuttimen olosuhteissa. Tuotekaasun kemiallisten reaktioiden tasapainotila riippuu paineesta ja lämpötilasta. Tasapainotila on määritettävissä kaasuseoksen Gibbsin funktion minimin avulla. Gibbsin funktion minimin löytäminen usean kom-

ponentin väliselle kemialliselle reaktiolle on hankalaa, johtuen muuttujien suuresta määrästä. Tätä varten on kehitetty kaupallisia laskentaohjelmia, jotka ratkaisevat Gibbsin funktion minimin esimerkiksi Lagrangen numeerisella iterointimenetelmällä. (Raiko et al. 2002, ss. 46-48) Tässä työssä ei määritetä tuotekaasun tasapainotilaa kaasuttimessa, vaan käytetään mitattua tuotekaasun koostumusta, jonka oletetaan vastaavan kaasujen tasapainotilaa tarkasteltavassa kiinteäkerrosmyötävirtakaasuttimessa.

Taulukko 8. Kostean tuotekaasun koostumus

Kostean tuotekaasun koostumus		
Yhdiste		til-%
Hiilimonoksidi	CO	20,2
Hiilidioksidi	CO ₂	9,1
Vety	H ₂	15,9
Metaani	CH ₄	1,5
Typpi	N ₂	40,7
Vesi	H ₂ O	12,2
Argon	Ar	0,15
Asetyleeni	C ₂ H ₂	0,0003
Eteeni	C ₂ H ₄	0,12
Etaani	C ₂ H ₆	0,02
Propeeni	C ₃ H ₆	0,0012
	1.3-	
1.3-Butadieeni	C ₄ H ₆	0,0002
Bentseeni	C ₆ H ₆	0,016
Tolueeni	C ₇ H ₈	0,0005
Styreeni	C ₈ H ₈	0,0002
Naftaleeni	C ₁₀ H ₈	0,0006
Rikkivety	H ₂ S	0,0044
Karbonyylisulfidi	COS	0,0004
Ammoniakki	NH ₃	0,05
Vetysyanidi	HCN	0,0005
Vetykloridi	HCl	0,0002

Edellä olevasta taulukosta on nähtävissä myös tuotekaasun epäpuhtaudet. Jos tarkastellaan pelkästään tuotekaasun makrokomponentteja ja korvataan epäpuhtaudet typellä, saadaan tuotekaasun koostumukseksi taulukossa 9 esitetty koostumus.

Taulukko 9. Tuotekaasun koostumus.

Tuotekaasun koostumus til-%	
CO	20,2
H ₂	15,9
CO ₂	9,1
CH ₄	1,5
N ₂	41,1
H ₂ O	12,2

7.3 Tuotekaasun puhdistusyksikkö

Jotta edellisessä luvussa esitelty tuotekaasu voitaisiin syöttää polttokennolle, on se ensin puhdistettava. Polttokennolle vaadittava puhtaustaso vaihtelee anodityypeittäin ja tutkimuksissa on jonkin verran ristiriitaisuuksia vaadittavista puhtaustasoista. Tässä luvussa pohditaan mahdollisuuksia tuotekaasun puhdistuksen toteuttamiseen.

Tuotekaasun puhdistuksen lähtökohtana pidetään mahdollisimman puhtaan tuotekaasun tuottamista. Tämän perusteella saadaan suuntaa antavia tuotekaasun puhdistuksen toteutustapoja ja niihin liittyviä haasteita.

7.3.1 Epäpuhtaudet ja niiden sallitut pitoisuudet

Tuotekaasun epäpuhtauksia ovat hiukkaset, tervat, vetykloridi, rikkiyhdisteet ja alkalimetallit. Taulukossa 10 on esitetty tässä työssä tarkasteltavan tuotekaasun epäpuhtauksien pitoisuudet ja kiinteäoksidi polttokennolle kirjallisuudesta löytyviä sallittuja pitoisuuksia. Taulukossa esiintyvien epäpuhtauksien lisäksi tuotekaasu voi sisältää alle ppm-tason muun muassa lyijyä, elohopeaa, nikkeliä, piitä ja muita aineita, jotka on esitelty luvussa 4.4.

Taulukko 10. Käsiteltävän tuotekaasun epäpuhtaudet ja kirjallisuudessa esitettyjä sallittuja pitoisuuksia kiinteäoksidipolttokenolle.

Epäpuhtaus		ppm	Sallittu pitoisuus (ppm)
*Tervat	$\leq C_6H_6$	1577	10-300 ppm (Ni/GDC > Ni/YSZ) ^[4]
	$> H_6C_6$	13	
	Yht.	1590	
Rikkivety	H ₂ S	44	0,5 ppm (900 °C Ni/YSZ) ^[2] 9 ppm (Ni/GDC) ^[3]
Karboxyylisulfidi	COS	4	COS-->H ₂ S ^[4]
Ammoniakki	NH ₃	500	Polttoaine ^[1]
Vetyyanidi	HCN	5	Ei tiedossa ^[4]
Vetykloridi	HCl	2	<1 ppm ^[2] 9 ppm (Ni/GDC) ^[3]

*Tervoihin laskettu metaania raskaammat hiilivedyt

[1] Liu 2013

[2] Trembly et al 2007

[3] Aravind et al 2008

[4] Aravind et al 2012

Taulukosta on nähtävissä, että epäpuhtauksien sallituissa pitoisuuksissa on paljon vaihtelua, joten yksiselitteisiä raja-arvoja ei voida määrittää. Lisäksi tutkimukset, joihin annetut arvot perustuvat, on tehty vaihtelevilla menetelmillä. Esimerkiksi höyrypitoisuus, tuotekaasun koostumus, tervojen koostumus ja kokeen kesto ovat vaihdelleet eri tutkimuksissa.

7.3.2 Puhdistusmenetelmät

Tuotekaasun puhdistus voidaan toteuttaa sekä matalan - että korkean lämpötilan menetelmällä. Matalan lämpötilan puhdistusmenetelmät vaativat yleensä märkäpesurin, joka tuottaa jätevettä. Siksi sitä ei suositella pienen kokoluokan voimalaitoksiin. Tästä syystä matalan lämpötilan puhdistusmenetelmien tarkastelu jätetään tässä työssä vähemmälle huomiolle. Taulukossa 11 on esitetty mahdollisia epäpuhtauksien puhdistusmenetelmiä.

Taulukko 11. Epäpuhtauksien puhdistusmenetelmiä. (Liu 2013; Aravind & de Jong 2012).

Epäpuhtaus	Matalan lämpötilan menetelmä	Korkean lämpötilan menetelmä
Hiukkaset	Pussisuodatin, sykloni, märkäpesuri, märkä sähkösuodatin.	Sykloni, sähkösuodatin, pussisuodatin, raepetisuodatin, levysuodatin.
Tervat	Märkäpesuri, märkä sähkösuodatin, suodatin.	Katalyyttinen hajotus (750-900 °C, esim dolomiitti ja nikkelikatalyytit), lämpöhajotus (900-1200 °C).
Alkaliyhdisteet	Erotettavissa hiukkasten tavoin (<550 °C)	Aktivoitu alumiini (850 °C).
H ₂ S	Märkä pesuri, aktiivihiili.	Sinkkioksidi (300-550 °C), Sinkkiferriitti ja -titaaniitti (600 °C).
HCl	Märkäpesuri.	Na ₂ CO ₃ (300-600 °C), K ₂ CO ₃ (300-600 °C), NaHCO ₃ / Al ₂ O ₃ (550 °C).

Tuotekaasussa esiintyvät hiilivedyt on mahdollista hajottaa tervojen hajotusmenetelmillä, joita ovat muun muassa katalyyttinen hajotus ja höyryreformointi. Katalyyteistä tehokaimmat ovat yleensä nikkelpohjaisia, joilla voidaan saavuttaa lähes 100% tervojen hajotuskyky. Niitä on yleisesti käytetty maakaasun höyryreformoinnissa, mutta toimivat hyvin myös tervojen hajotukseen. Dolomiitti ja oliviini ovat myös tervojen hajotukseen soveltuvia katalyyttejä. Niillä saavutetaan yleensä tervapitoisuus, joka on suuruus luokkaa 200-500 ppm. (Aravind & de Jong, 2012, s. 764)

Nikkelpohjaisten katalyyttien heikkoutena on niiden epäpuhtauksien sietokyky. Tuotekaasussa esiintyvät hiukkaset, rikkivedyt ja vetykloridi muun muassa heikentävät katalyytin toimintaa. Nikkelpohjaisten katalyyttien hiukkasten sietokykyä on pystytty parantamaan monoliittirakenteella, jossa katalyytti on vuorattuna kennomaisen rakenteen seinille. Kennorakenteen heikkoutena verrattuna raepetirakenteeseen on kaasujen heikompi lämmön ja massan siirto reakoiville pinnoille. Jotta monoliittirakenteella saadaan riittävän hyvä tervojen hajotustulos, vaatii se tuotekaasulta pitkän viipymäajan monoliittirakenteessa. Monoliitti rakenteen heikkoutena on myös lämpötilagradientit, jotka muodostuvat kennoon ja lyhentävät kennon elinikää. (Aravind & de Jong, 2012, s. 764)

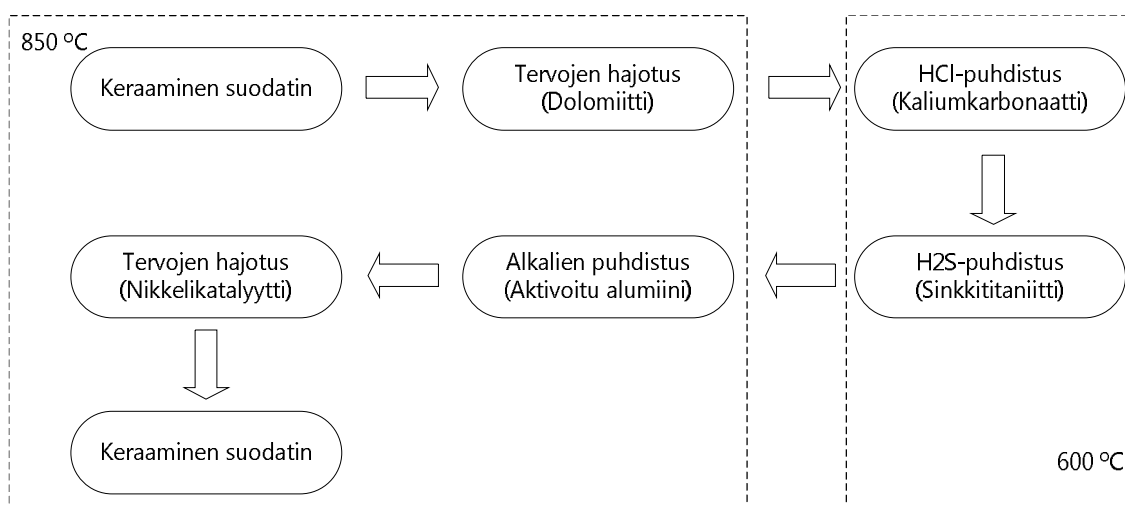
Rikkivetyjen katalyyttiä heikentävää vaikutusta on pystytty hallitsemaan kehittämällä erilaisia nikkelpohjaisia katalyyttimateriaaleja, kuten Ni/CaO, jolla on havaittu olevan kohtalainen rikkivetyjen sietokyky. Toinen vaihtoehto on käyttää nikkelpohjaista katalyyttiä yli 900 °C lämpötilassa, jolloin rikkivedyn vaikutus on vähäisempi. (Long et al. 2012, s. 274)

Rikkivetyjen poistamiseen tuotekaasusta on kehitetty metallioksidea, joiden avulla rikkivetypitoisuus voidaan laskea alle ppm-tason korkeissa lämpötiloissa. Sinkkioksidin voi toimia sorbenttina 300-550 °C lämpötilassa ja ceriumoksidi (Ce_2O_3) 800 °C lämpötilassa. Näillä sorbenteilla on saatu laskettua rikkivetypitoisuus 200 ppm:stä yhteen (1) ppm:ään. Tuotekaasun sisältämä karbonyylisulfidi (COS) on voitu muuttaa rikkivedyksi (H_2S), jotta se on saatu poistettua tuotekaasusta. Sinkkioksidi kuluu helposti korkeissa lämpötiloissa, jonka jälkeen se höyrystyy ja saastuttaa tuotekaasun. Tästä syystä sinkkioksidin yleensä sekoitetaan myös toista metallioksidia, kuten ferriittiä tai titaniittiä. Tällöin sinkkioksidia voitaisiin käyttää 450-750 °C lämpötilassa, mutta puhdistustulos ei ole niin hyvä kuin pelkällä sinkkioksidilla. (Aravind & de Jong 2012, s. 753)

Tuotekaasussa voi esiintyä pieniä määriä (alle 10 ppm) alkaliyhdisteitä, jotka kaasuuntuvat yli 700 °C lämpötilassa. Alkalihöyryt voidaan tiivistää jäädyttämällä tuotekaasu alle 550 °C ja erottaa alkalit hiukkasten erotusmenetelmällä. Yli 600 °C lämpötilassa alkalien erotukseen voidaan käyttää aktivoitua alumiinia (Al_2O_3), jolloin saadaan alkalipitoisuus laskettua alle 1 ppm:n. Paras puhdistustulos aktivoitulla alumiinilla on saavutettu lämpötilavälillä 850- 870 °C. (Aravind & de Jong 2012, s. 753)

7.3.3 Puhdistusyksikön toteutus

Tuotekaasun puhdistusyksikköä suunniteltaessa on huomioitava eri puhdistuselementtien epäpuhtauksien sietokyky ja suunniteltava puhdistusjärjestys materiaalien sietokyvyn perusteella. Lisäksi suunnitteluun vaikuttaa myös eri yksiköiden toimintalämpötila. Kuvas-
sa 20 on esitetty Aravind & de Jong (2012) mukaillen yksi mahdollinen korkean lämpötilan puhdistusyksikön toteutustapa.



Kuva 20. Korkean lämpötilan puhdistusyksikön eräs toteutustapa (mukaillen Liu 2013, s. 48)

Ensimmäisen puhdistuselementin tulisi puhdistaa suurimmat kaasusta hiukkaset ja hajot-

taa tervat, jotka voivat heikentää myöhempien puhdistuselementtien toimintaa. Hiukkasten suodatus ja tervojen hajotus voidaan toteuttaa erillisillä yksiköillä tai ne voidaan yhdistää esimerkiksi katalyyttisellä kynttiläsuodattimella. Tässä ratkaisussa yhdistyy hiukkasten suodatus ja tervojen hajotus. Katalyyttisessä kynttiläsuodattimessa käytettävän katalyytin tulee sietää tuotekaasussa esiintyviä epäpuhtauksia kuten rikkivetyä (H_2S). Jos suodatus ja tervojen hajotus toteutetaan erillisillä yksiköillä, tulee suodattimeksi valita korkeassa lämpötilassa toimiva keraaminen suodatin, joka sietää tuotekaasun epäpuhtauudet. Suodatus on toteutettava korkeassa lämpötilassa, jottei lauhtuvat tervat tuki suodatinta. Tervojen hajotukseen on valittava epäpuhtauksia sietävä katalyytti. Dolomiitti esimerkiksi ei ole herkkä rikkivedyille, joten se on vartenotettava vaihtoehto. Dolomiittia on tutkimuksissa käytetty myös yhdessä oliviinin kanssa. Tällöin katalyytistä on saatu paremmin kulutusta kestävä. Dolomiitilla on saavutettu hyvät katalyyttiset ominaisuudet $850\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa.

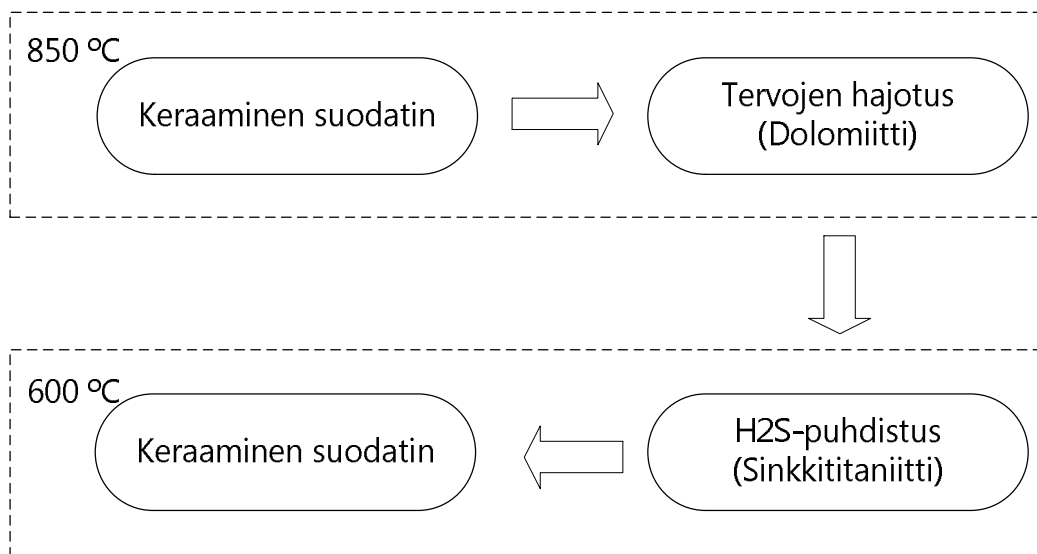
Tervojen hajotuksen jälkeen puhdistusyksikössä olisi kaliumkarbonaattisorbentti vetykloridipitoisuuden (HCl) laskemiseksi alle ppm-tason. Kaliumkarbonaatin toiminta lämpötilaksi on ilmoitettu $600\text{ }^\circ\text{C}$, joten tervojen hajotuksen jälkeen tuotekaasua on jäähdytettävä. Kaliumkarbonaattia käytettäessä vetykloridin puhdistukseen syntyy jonkin verran kaliumkloridia, joka kaasuuntuu. Tämä voidaan puhdistaa myöhemmässä alkalimetallien puhdistusyksikössä.

Ennen alkalimetallien puhdistusta kannattaa tuotekaasu puhdistaa rikkivedystä (H_2S), sillä se voidaan toteuttaa samassa lämpötilassa kuin vetykloridin puhdistus. Rikkivedyn puhdistus voidaan toteuttaa sinkkiferriitillä tai sinkkititaniitilla $600\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. Aravind & de Jong (2012) suosittelevat, että rikkivedyn puhdistus tulisi olla vetykloridin puhdistuksen jälkeen, sillä sinkkititaniitti on kallis materiaali, joten se kannattaa altistaa mahdollisimman puhtaalle tuotekaasulle.

Edellisessä luvussa esitetyssä tuotekaasun koostumuksessa ei ole laisinkaan kaliumkloridia, joka on yleisin puun kaasutuksessa vapautuva alkalisuola. Alkalisuoloja esiintyy erityisesti nopeasti kasvavissa kasveissa, kuten luvussa 4.4 esitettiin. Vaikka tuotekaasu ei itsessään sisältäisi alkalisuoloja, kaliumkloridia syntyy vetykloridin puhdistuksessa. Alkalisuolat voidaan puhdistaa aktivoimalla alumiinilla $850\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa.

Puhdistusyksikön alussa sijaitseva dolomiittikatalyytti ei välttämättä hajota tervoja polttokennolle vaadittavalle tasolle. Tästä syystä puhdistusyksikön viimeisenä elementtinä voi vielä olla nikkelipohjainen katalyytti tervojen hajotukseen ja niiden höyryreformointiin. Puhdistusyksikössä voi olla tarpeellista lisätä tuotekaasun vesihöyrypitoisuutta, jotta vältetään hiilen pelkistyminen. Vesihöyryn lisääminen voi kuitenkin vaikuttaa sorbenttien puhdistustasoon, joten tämä on huomioitava puhdistusyksikköä suunniteltaessa. Vesihöyryn lisääminen tuotekaasuun voi kuitenkin olla välttämätöntä, jottei hiili pelkistyisi polttokennossa. Raja-arvona happi-hiilisuhteelle polttokennossa pidetään arvoa 2. (Mermelstein et al. 2009, s. 5043)

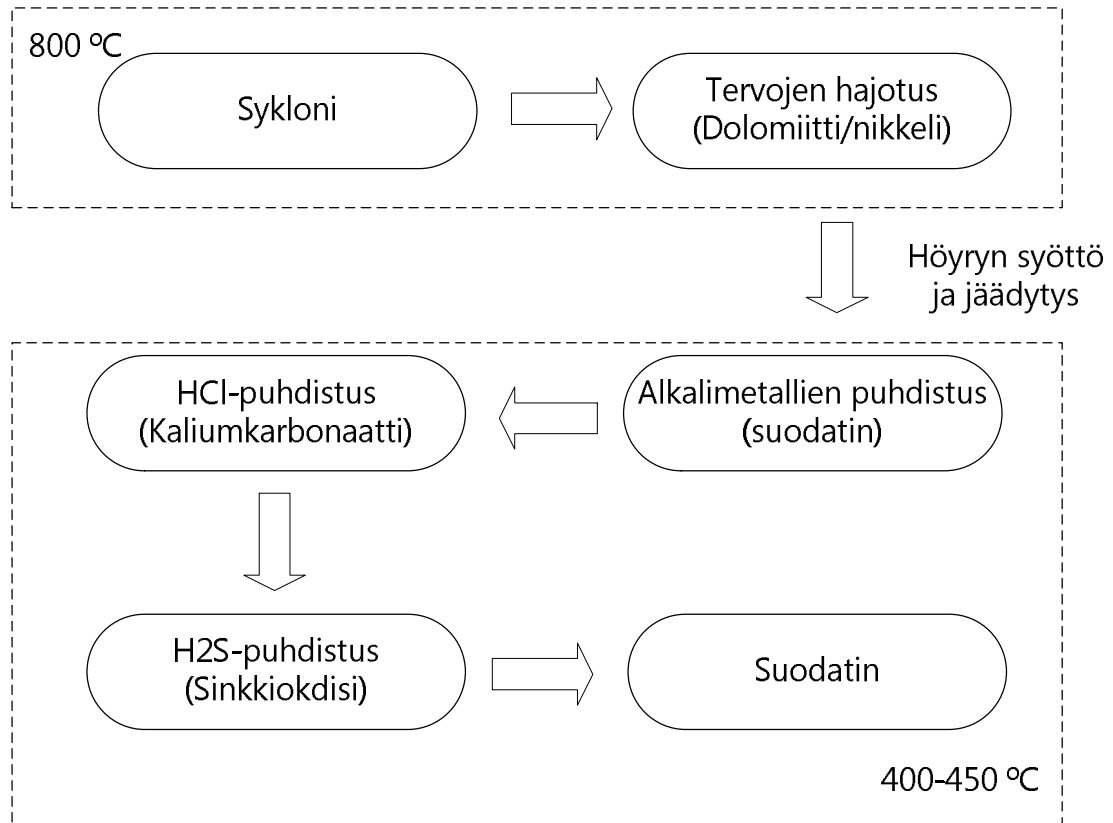
Aravind et al. (2008) ovat havainneet, että vetykloridipitoisuus voi olla 9 ppm, ilman että se heikentää polttokennon toimintaa. Tämä tarkoittaa sitä, että tuotekaasussa olevaa 2 ppm:n pitoisuutta ei välttämättä tarvitse puhdistaa. Tällöin puhdistus yksiköstä voidaan poistaa HCl-puhdistus. Tästä seuraa, ettei alkalien puhdistustakaan tarvita, sillä tarkasteltava tuotekaasu ei itsessään sisällä alkalimetalleja. Tämä, voi tosin johtua siitä, ettei KCl-pitoisuutta ole mitattu. Jos lisäksi oletetaan, että dolomiitilla toteutetulla tervojen hajoituksella saavutetaan polttokennolle riittävä puhtaus, voitaisiin puhdistusyksikkö toteuttaa kuvassa 21 esitetyllä tavalla.



Kuva 21. Matalan vaatimustason puhdistusyksikkö

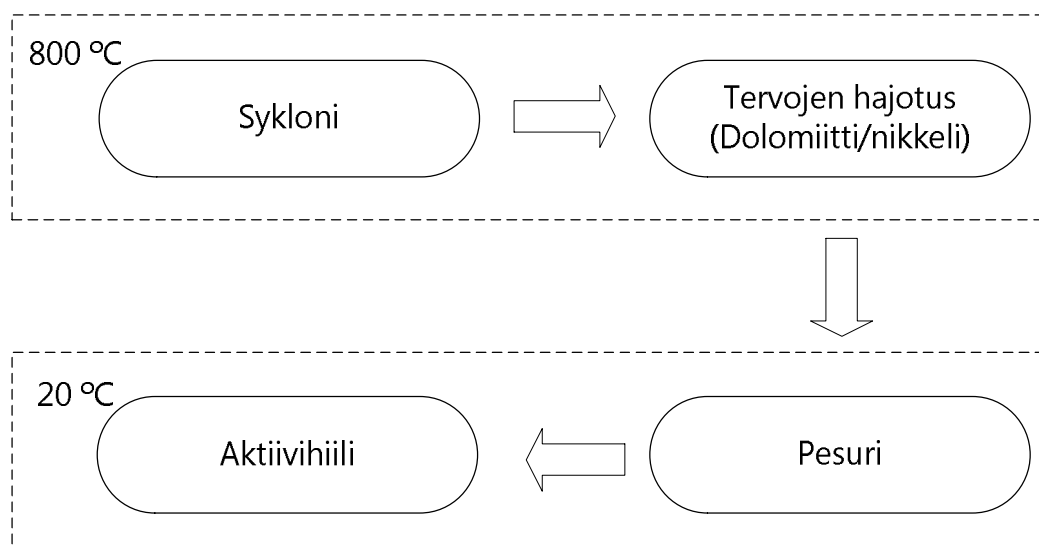
Kuten kuvasta on nähtävissä, voidaan puhdistusyksikköä yksinkertaistaa merkittävästi, jos polttokennon vaatima tuotekaasun puhtaustaso tervojen ja vetykloridin osalta on vaatimattomampi. Tässä luvussa ei ole esitetty tai arvioitu puhdistusyksikön vaatimaa lämmöntuonti- ja jäähdytystarvetta eikä niihin liittyviä komponentteja. Puhdistusyksikössä olevista lämpötilaeroista ja siellä tapahtuvista kemiallisista reaktioita johtuen, on lämpötilan hallinta yksi osa-alue, joka on huomioitava puhdistusyksikön yksityiskohtaisessa suunnittelussa.

Liu (2013, s 48) esittää puhdistusyksikön mahdolliseksi korkean lämpötilan toteutustavaksi kuvassa 22 esitetty järjestely. Siinä syklonilla erotetaan suurimmat hiukkaset ennen dolomiitilla tai nikkelillä toteutettua tervojen hajoitusta. Tervojen hajoituksen jälkeen tuotekaasu jäähdytetään alkalisuolojen tiivistymislämpötilan alapuolelle noin 400-450 °C lämpötilaan lisäämällä vesihöyryä. Jäähdyttävän vaikutuksen lisäksi vesihöyry myös ehkäisee hiilen pelkistymistä. Kun alkalisuolat tiivistyvät, tällöin ne voidaan erottaa suodatimella. Tämän jälkeen vetykloridi erotetaan kaliumkarbonaatilla, jonka jälkeen rikki-vety erotetaan sinkkioksidilla. Sinkkioksidia voidaan käyttää tässä lämpötilassa ilman ferriittiä tai titaniittiä. Lopuksi Liun esittämässä suodatusyksikössä on vielä suodatin hiukkasten erottamiseksi.



Kuva 22. Vaihtoehtoinen korkean lämpötilan puhdistusyksikkö. (mukaillen Liu 2013, s. 48)

Liu (2013 s. 48) esittää myös matalan lämpötilan puhdistusmenetelmän. Tämä on esitetty kuvassa 23. Siinä syklonilla erotetaan isoimmat hiukkaset ennen tervojen hajotusta, joka toteutetaan dolomiitilla tai nikkelillä. Tämän jälkeen kaasut jäähtyvät ympäristön lämpötilaan pesurissa, jossa suurin osa epäpuhtauksista erottuu. Pesurin jälkeen tuotekaasun puhtaus varmistetaan vielä aktiivihiilisuodattimella. Aktiivihiilisuodatin kärsii jonkin verran tuotekaasun sisältämästä kosteudesta pesurin jälkeen. Liu kuitenkin näkee sen tärkeäksi, jotta vältetään epäpuhtauksien pääsy polttokennolle. Tervojen katalyyttinen hajotus ei ole välttämätöntä käytettäessä pesuria. Liu perustelee tervojen katalyyttisen hajotamisen tärkeyttä ehkäistäessä pesurinesteen puhdistustarvetta.



Kuva 23. Matalan lämpötilan puhdistusyksikkö mukaillen Liu (2013 s. 48) esittämää järjestelmää.

7.4 Polttokenno

Tarkasteltavan voimalaitoksen toteutukseen valitaan kiinteäoksidipolttokenno. Polttokennon yksityiskohtaista rakennetta tai sisäisiä ominaisuuksia ei tarkastella tässä työssä. Näiden ominaisuuksien yksityiskohtainen määrittäminen kuuluu voimalaitoksen yksityiskohtaiseen suunnitteluun, joka on rajattu työn ulkopuolelle.

Polttokennon toimintalämpötilaksi valitaan 820 °C ja sisään- ja ulostulokaasujen lämpötilaeroksi 150 °C. Polttoaineen käyttöasteeksi valitaan 75 % ja polttokennon sisäiseksi hyötysuhteeksi 80 %. Polttokennosto toteutetaan niin sanotulla 'single-pass'-menetelmällä, jossa anodilta poistuvaa tuotekaasu ei kierrätetä takaisin anodille. Anodikierrolla pystyttäisiin parantamaan polttokennon hyötysuhdetta (Fontell et al. 2004, s. 52). Anodikierron toteuttaminen pienvoimalaitokseen ei välttämättä ole taloudellisesti kannattavaa.

7.5 Jälkipoltin

Kiinteäoksidipolttokennojärjestelmissä käytetään yleisesti jälkipoltinta polttamaan polttokennossa hyödyntämätön polttoaine. Polttimen tuottamaa lämpöä voidaan hyödyntää esimerkiksi polttokennostoon saapuvien kaasujen esilämmitykseen. (Liu 2013, s 22)

Jälkipolttimelle saapuva polttoainekaasuseos sisältää polttokennossa hyödyntämättä jääneen polttoaineen sekä polttokennossa syntyneet polttoaineen reaktiotuotteet. Käyttämättä jäänyt polttoaine voidaan polttaa katodilta poistuvan ilman kanssa, sillä katodille syötettävä ilma määrä on suurempi kuin reaktioiden toteuttamiseen tarvittava stökiometrinen ilmakerroin.

7.6 Virtauslaitteet

Polttokennovoimalaitoksessa täytyy olla kompressorit tai puhallin, jolla tuotetaan kaasujen virtaus sekä anodi- että katodipuolelle. Yleisesti ilman virtauskoneet jaetaan tuulettiin, puhaltimiin ja kompressoreihin niiden tuottaman paine-eron perusteella. Tuulettimet nostavat paineen 1,11-kertaiseksi, puhaltimet 1,11-1,20-kertaiseksi ja kompressorit nostavat painetta tästä ylöspäin. Riippuen järjestelmän painehäviöstä, valitaan järjestelmään jokin tai joitakin näistä virtauskoneista.

Ahrenfeld et al. (2013) ovat toteuttaneet puukaasukäyttöisen polttokennovoimalaitoksen kaasujen virtauksen kahdella kompressorilla. Yksi kompressorit tuottaa virtauksen anodille ja toinen katodille. Anodivirtauksen tuottava kompressorit on sijoitettu matalan lämpötilan puhdistusyksikön jälkeen, jossa kaasun lämpötila on 50 °C. Kaasutus- ja kaasun puhdistusyksikkö toimivat siten alipaineistettuna. Katodille kaasuvirtauksen tuottava kompressorit ottaa ilman ympäristön lämpötilassa.

Kompressorin suorituskyvyn kannalta kompressoitavan kaasun tilavuus tulisi minimoida. Helpoin tapa toteuttaa tämä on kompressoida mahdollisimman kylmää kaasua, sillä kaasun tilavuus riippuu lämpötilasta ideaalikaasun tilanyhtälön mukaisesti:

$$V = \frac{RT}{p}, \quad (15)$$

missä R yleinen kaasuvakio (8,314 J/mol), T on kaasun lämpötila ja p on paine. (Cengel & Boles 2007, s. 182).

8. MALLINTAMINEN

Tässä työssä mallinnetaan edellisessä luvussa esitetyn voimalaitoksen toiminta staattisessa tilassa. Voimalaitoksen mallinnuksen tavoitteena on saada suuntaa antavia tuloksia voimalaitoksen saavutettavissa olevasta hyötysuhteesta ja siihen vaikuttavista tekijöistä. Voimalaitoksen kustannusten mallintamisessa on tavoitteena selvittää eri kustannustekijöiden vaikutus voimalaitosinvestoinnin kannattavuuteen.

Yleisesti mallintamisen tavoitteena on todellisuuden osan jäljitteleminen ilman, että tarvitsee tehdä kokeita todellisella systeemillä. Mallinnuksessa tarkasteltavaa kohdetta kutsutaan systeemiksi, joka on tarkoin rajattu reaali maailman osa. Systeemin vuorovaikutuksia kuvataan tuloilla ja lähdöillä. (Cameron & Hangos 2001, s. 20)

Staattisessa mallinnuksessa järjestelmän oletetaan olevan vakaassa tilassa laskettavissa kohdissa järjestelmää. Ulostuloarvot lasketaan annettujen sisäänmenoarvojen perusteella. Arvojen muutoksessa ei ole ajasta johtuvaa viivettä ja ulostulot eivät muutu sisäänmenojen muuttamisen jälkeen. (Cameron & Hangos 2001, s. 21)

Muodostettaessa prosessimalleja voidaan käyttää *'white box'*-menetelmää, jossa systeemin sisäiset vuorovaikutukset ymmärretään ja ne voidaan ratkaista luonnonlakeja käyttäen. *'Black box'*-menetelmässä systeemin sisäisiä vuorovaikutuksia ei välttämättä tunneta, vaan malli pohjautuu mitattuun tietoon, jota jäljittelemään kehitetään matemaattinen malli. *'Gray box'*-menetelmässä hyödynnetään sekä luonnonlakeja, että mitattua tietoa järjestelmästä. Toteutettavat mallit eivät koskaan kuvaa identtisesti todellista systeemiä. Rakennettavien mallien tulee olla yksinkertaisempia, jotta niitä helppo käsitellä ja antavat tuloksen riittävällä tarkkuudella. Monimutkaisuuden välttämiseksi mallissa tarvitsee tehdä yksinkertaistuksia ja jättää huomiotta joitakin vuorovaikutuksia. (Cameron & Hangos 2001, ss. 22-23)

8.1 Voimalaitoksen mallintaminen

Tässä luvussa esitetään voimalaitoksen mallinnuksessa käytettävät matemaattiset menetelmät ja määritellään tarkastelukohdan tulo- ja lähtöarvot. Lisäksi esitetään tehdyt yksinkertaistukset.

8.1.1 Kaasutin

Kaasuttimen sisäisten kemiallisten reaktioiden mallintaminen on haastavaa ja se vaatii erillisen laskentaohjelman, kuten aikaisemmin luvussa 7.2 todettiin. Tästä syystä kaasuttimen mallintamisessa käytetään *'black box'*-menetelmää, jossa tulo- ja lähtöarvot oletetaan.

taan perustuvan mittaustuloksiin ja niiden perusteella luodaan kaasuttimelle matemaattinen malli.

Kaasuttimen mallin toimintaa ja mallille syötettäviä arvoja on havainnollistettu kuvassa 24. Kuvassa vasemmalla mallin laskemat arvot ja kuvassa oikealla on mallille syötetyt arvot.

Lasketut arvot	Annetut arvot
<ul style="list-style-type: none"> • Alempi lämpöarvo (MJ/kg) • Stökiometrinen ilman tarve (mol/kg_puu) • Ilman toteutuva tilavuusvirta (Nm³/h) • Ilma-kaasusuhde • Tuotekaasun tilavuusvirta (Nm³/h) • Tuotekaasun reaktioentalpia • Tuotekaasun tuntuva entalpia • Kaasuttimen kylmän ja kuumen kaasun hyötysuhde 	<ul style="list-style-type: none"> • Puun koostumus (paino-%) • Puun massavirta (kg/h) • Ylempi lämpöarvo (MJ/kg) • Lambda-arvo • Tuotekaasun koostumus (til-%) • Tuotekaasun lämpötila (°C)

Kuva 24. Kaasuttimen mallin periaate

Polttoaineen koostumuksen avulla pystytään määrittämään puun stökiometriseen palamiseen tarvittava ilmamäärä (mol/kg_puu). Tämä voidaan tehdä savukaasu analyysillä, josta esimerkki on esitetty liitteessä A (Raiko et al. 2002, s. 38).

Puun massavirta ja ylempilämpöarvo on annettava mallille. Puun alemman malli ratkaisee yhtälöllä:

$$q_{iw} = \frac{q_i(100-w)}{100} - 24,43w, \quad (16)$$

missä q_i on ylempi lämpöarvo (kJ/kg) ja w on polttoaineen kosteusprosentti (Raiko et al. 2002, s. 53). Ilman toteutuva moolivirta (mol/s) kaasuttimeen pystytään määrittämään kaavalla

$$n'_{il} = \lambda * m'_{puu} * n_{stö}, \quad (17)$$

missä λ on kaasuttimen ilmakerroin (lambda-arvo), m'_{puu} on puun massavirta ja $n_{stö}$ on

stökiometrisen palamisen ilman määrä (mol/kg_puu)(mukaillen Raiko et al. 2002, s 55).

Kaasuttimessa syntyvän tuotekaasun moolivirta suhteessa syötettyyn ilman määrään pysytään määrittämään tyypitaseen avulla. Syntyvän tuotekaasun moolivirta voidaan määrittää kaavalla

$$n'_{tk} = n'_{il} \frac{y_{Nil}}{y_{Ntk}}, \quad (18)$$

missä n'_{il} ilman moolivirta kaasuttimeen, y_{Nil} on typen mooliosuus ilmassa ja y_{Ntk} on typen mooliosuus tuotekaasussa. (Gunarathne 2012, s 23)

Kaasuttimesta poistuvan tuotekaasun energiavirta saadaan määritettyä tuotekaasun komponenttien entalpioiden summan avulla, käyttäen kaavaa

$$Q' = n'_{tk} [\sum_i y_i (H_{mti}(T) + Q_{mi})], \quad (19)$$

missä n'_{tk} on savukaasujen moolivirta, y_i on kaasukomponentin, i , mooliosuus, $H_{mti}(T)$ on kaasukomponentin tuntuva entalpia ja Q_{mi} on alempi lämpöarvo. (mukaillen Jantunen & Asplund 1981, s. 17)

Kaasuttimen kylmän kaasun hyötysuhde (CGE, Cold Gas Efficiency) määritellään olevan kaasuttimeen saapuvien ja sieltä poistuvien komponenttien alempien lämpöarvojen suhde. (Gunarathne 2012, s 28) Tuotekaasun alempi lämpöarvo on määritetty tässä työssä olevan palavien komponenttien alempien lämpöarvojen summa vähennettynä tuotekaasun veden höyrystymislämmöllä. Tämä voidaan kirjoittaa muotoon

$$\eta_{CG} = \frac{n'_{tk}((\sum_i y_i Q_{mi}) - y_{H_2O} Q_h)}{m'_{puu} q_{iw}}, \quad (20)$$

missä n'_{tk} on tuotekaasun moolivirta, y_i on komponentin, i , mooliosuus tuotekaasussa, y_{H_2O} on veden mooliosuus tuotekaasussa, Q_h on veden höyrystymislämpö (44,004 kJ/mol (Raiko et al 2002, s 53)), m'_{puu} on puun massavirta ja q_{iw} on puun alempi lämpöarvo. Kuumen kaasun hyötysuhde (HGE, Hot Gas Efficiency), josta käytetään myös nimitystä terminen hyötysuhde, saadaan määritettyä edellistä kaavaa mukaillen lisäämällä osoittajaan tuotekaasun komponenttien tuntuvien entalpioiden summa. Tällöin kaava voidaan esittää muodossa

$$\eta_{HG} = \frac{n'_{tk}((\sum_i y_i (H_{mti}(T) + Q_{mi}) - y_{H_2O} Q_h)}{m'_{puu} q_{iw}} \quad (21)$$

(mukaillen Raiko et al. 2002, s 573).

8.1.2 Puhdistusyksikkö

Puhdistusyksikössä tuotekaasusta poistetaan epäpuhtaudet ja tervat hajotetaan tai reformoidaan. Epäpuhtauksien pitoisuudet ovat pieniä ja niiden vaikutus lämpöarvoon on

yleensä vähäinen. Tästä syystä tuotekaasun koostumuksen muutosta ei huomioida puhdistusyksikön mallintamisessa.

Tuotekaasun mallintamisessa on tärkeää tarkastella lämpötilan muutoksia ja niiden toteuttamiseksi vaadittavien lämpötehojen suuruuksia. Tästä syystä puhdistusyksikköä tarkastellaan kuin lämmönvaihdinga, jonka mallintamisen perusteet esitetään luvussa 8.1.5.

8.1.3 Polttokenno

Polttokennon toiminta vaikuttaa eniten tarkasteltavan voimalaitoksen hyötysuhteeseen, sillä polttokennon toimintalämpötila ja polttoaineen käyttöaste vaikuttavat tuotettavissa olevaan sähkön määrään. Lisäksi polttokennon tuottama lämpö määrää katodipuolen ilman tilavuusvirran. Kuvassa 25 on esitetty polttokennon sähkötehon mallintamiseen tarvittavat syötteet ja mallin antamat tulokset.

Lasketut arvot	Annetut arvot
<ul style="list-style-type: none"> • Polttokennon sähköteho DC (kW) • Polttokennon lämpöteho (kW) • Tuotekaasun koostumus (til-%) ja tilavuusvirta (Nm³/h) kennon jälkeen. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tuotekaasun koostumus (til-%) • Polttokennon toimintalämpötila (°C) • Polttoaineen käyttöaste • Polttokennon sisäinen hyötysuhde

Kuva 25. Polttokennon sähkötehon mallintaminen

Polttokennon sähköteho (P) määritettiin tuotekaasun hapettumisreaktioiden Gibbsin energian avulla kaavan

$$P = \mu_f \eta_{sis} n'_{tk} \sum_i y_i (G_{mti}(T)) \quad (22)$$

mukaisesti. Kaavassa μ_f on polttoaineen käyttöaste, η_{sis} on kennon sisäinen hyötysuhde, n'_{tk} on tuotekaasun moolivirta, y_i on kaasukomponentin, i , mooliosuus, $G_{mti}(T)$ on kaasukomponentin, i , hapettumisreaktion Gibbsin energia polttokennon toimintalämpötilassa T . (mukaillen Larminie et al. 2003, s. 35, 169, 394)

Polttokennon lämpöteho (ϕ) määritettiin polttokennossa reagoivan kaasun reaktioentalpian ja sähkönä kennosta poistuvan Gibbsin energian erotuksena kaavalla

$$\phi = \mu_f n'_{tk} \sum_i y_i (Q_{mi}(T) - \mu_{sis} G_{mti}(T)), \quad (23)$$

jossa μ_f on polttoaineen käyttöaste, n'_{tk} on tuotekaasun moolivirta, y_i on kaasukomponentin, i , mooliosuus, Q_{mi} on sen lämpöarvo, μ_{sis} on polttokennon sisäinen hyötysuhde ja G_{mti} on Gibbsin energia polttokennon käyntilämpötilassa T . (mukaillen Larminier et al 2003, s 170)

Tuotekaasussa olevan metaanin polttokennossa mahdollisesti tapahtuvan höyryreformointireaktion jäähdyttävä vaikutus oletetaan pieneksi ja jätetään siitä syystä huomiotta. Ulosvirtaavan tuotekaasun koostumuksen määrittämisessä oletetaan, että kaikista hapettuvista komponenteista hapettuu polttoaineen käyttöasteen määräämä osuus. Tämä tarkoittaa, ettei herkimmin reagoivista kaasukomponenteista hapetu enempää kuin polttoaineen käyttöasteen määräämä osuus.

Polttokennon jäähdytyksen mallintamisen periaate on esitetty kuvassa 26. Polttokennomallille annettujen sisäänmeno- ja ulostulolämpötilojen ja määritettyjen kaasujen koostumusten avulla pystytään määrittämään kaasujen jäähdytysteho.

Lasketut arvot	Annetut arvot
<ul style="list-style-type: none"> Tuotekaasun jäähdyttävä vaikutus Polttokennon lämpöteho (kW) Tuotekaasun koostumus (til-%) ja tilavuusvirta (Nm³/h) kennon jälkeen. Ilman koostumus kennon jälkeen Ilman sisääntulo- ja ulosmenokoostumus ja tilavuusvirrat (Nm³/h) Kaasujen energiavirrat 	<ul style="list-style-type: none"> Polttokennon lämpöteho (sähkötehomallista) Tuotekaasun koostumus ennen kennoa (til-%) Tuotekaasun koostumus kennon jälkeen (til-%) Tuotekaasun sisääntulolämpötila (°C) Tuotekaasun ulostulolämpötila (°C) Ilman koostumus ennen kennoa Ilman sisääntulolämpötila (°C) Ilman ulosmenolämpötila (°C)

Kuva 26. Polttokennon jäähdytyksen mallintaminen.

Kaasun jäähdyttävä vaikutus voidaan määrittää sisään tulevan ja ulos menevän kaasun tuntuvan entalpian muutoksen avulla. Tämä voidaan esittää kaavalla

$$\phi = n'_u H_u(T_u) - n'_s H_s(T_s), \quad (24)$$

missä n'_u on ulos virtaavan kaasun moolivirta ja $H_u(T_u)$ on sen tuntuva entalpia ulosvirtauslämpötilassa. Sisään menevän kaasun moolivirta on n'_s ja $H_s(T_s)$ on sen tuntuva entalpia sisäänmenolämpötilassa. Polttokennossa kaasujen ulostulokoostumukset eroavat sisäänmenokoostumuksesta, sillä anodilla tuotekaasu hapettuu ja osa katodipuolen ilman hapesta virtaa anodille. Mallissa oletetaan, ettei lämpöä siirry ympäristöön, esimerkiksi säteilemällä, vaan kennon lämpöteho siirtyy kaasuihin.

8.1.4 Puhaltimet, lämmönvaihtimet ja jälkipoltin

Puhaltimet tuottavat järjestelmään tarvittavat kaasujen virtaukset. Polttokennon mallista saadaan tuotekaasun ja katodipuolelle virtaavan ilman tilavuusvirrat. Kuvassa 27 on esitetty puhaltimien mallin toimintaperiaate.

Lasketut arvot	Annetut arvot
<ul style="list-style-type: none"> • Kaasun lämpötila puhaltimen jälkeen (°C) • Puhaltimen ottaman sähköteho (kW) 	<ul style="list-style-type: none"> • Kaasun koostumus (til-%) • Sisääntulo lämpötila (°C) • Tarvittava tilavuuvirta (Nm/h) • Paine ennen puhallinta (Pa) • Paine puhaltimen jälkeen (Pa) • Puhaltimen isentrooppihyötysuhde • Puhaltimen mekaaninen hyötysuhde • Sähkömoottorin hyötysuhde

Kuva 27. Puhaltimen mallintaminen.

Kaasun lämpötilan kompressorin jälkeen voidaan laskea kaavalla

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k} / \eta_{ist}}, \quad (25)$$

missä T_1 ja T_2 ovat alku- ja loppulämpötilat ja p_1 ja p_2 ovat alku- ja loppupaineet. Isentrooppihyötysuhde on η_{ist} . Adiabaattivakio, k , voidaan määrittää kaavalla

$$k = \frac{c_p}{c_v}, \quad (26)$$

missä c_p ja c_v ovat kaasun lämpökapasiteetit vakioaineessa ja vakiotilavuudessa. Vakiotilavuuden lämpökapasiteettia ei yleensä löydy kirjallisuudesta vaan se määritellään olevan $c_v = c_p - R$, missä R on yleinen kaasuvakio. (El-Wakil 1984, ss. 313-319)

Puhaltimen tekemä työ saadaan määritettyä kaasun tilavuusvirran ja entalpian muutoksen avulla. Puhaltimen ottama sähköteho voidaan siten kirjoittaa muotoon

$$P = \frac{n'[H(T_2) - H(T_1)]}{\eta_{mek}\eta_{sm}}, \quad (27)$$

missä n' on kaasun moolivirta, $H(T_2)$ on kaasun entalpia puhaltimen jälkeen ja $H(T_1)$ on kaasun entalpia ennen puhallinta. Puhaltimen mekaaninen hyötysuhde on η_{mek} ja sähkömoottorin hyötysuhde on η_{sm} . (Mukaillen El-Wakil 1984, s. 313)

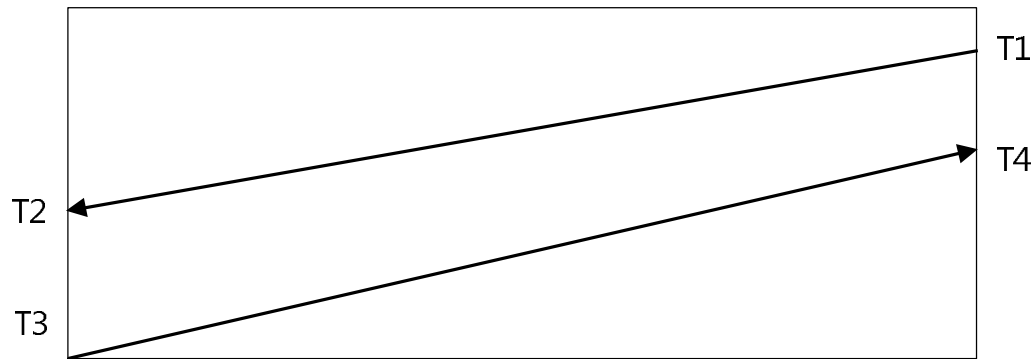
8.1.5 Lämmönvaihtimet ja jälkipoltin

Lämmönvaihtimia tarvitaan lämmittämään kaasut haluttuihin lämpötiloihin. Lämmitys voidaan toteuttaa ulkoisella lämmönlähteellä tai kuumien kaasujen avulla. Lämmönvaihtimen mallille annettavat ja mallin laskemat arvot on esitetty kuvassa 28.

Lasketut arvot	Annetut arvot
<ul style="list-style-type: none"> • Siirtyvä lämpöteho (kW) • Kuuman kaasun poistumislämpötila (°C) 	<ul style="list-style-type: none"> • Kuuman kaasun koostumus (til-%) • Kuuman kaasun tilavuusvirta (Nm³/h) • Kuuman kaasun saapumislämpötila (°C) • Kylmän kaasun koostumus (til-%) • Kylmän kaasun tilavuusvirta (Nm³/h) • Kylmän kaasun saapumislämpötila (°C) • Kylmän kaasun poistumislämpötila (°C)

Kuva 28. Lämmönvaihtimen mallintaminen.

Kuvassa 29 on esitetty lämmönvaihtimen toimintaperiaate. Korkeammassa lämpötilassa oleva kaasu saapuu lämmönvaihtimeen lämpötilassa T1 ja poistuu lämpötilassa T2. Matalammassa lämpötilassa oleva kaasu saapuu lämmönvaihtimeen lämpötilassa T3 ja poistuu lämpötilassa T4. Kuuman kaasun saapumislämpötilan T1 ja kylmän kaasun poistumislämpötilan T4 erotusta kutsutaan lämmönvaihtimen asteisuudeksi.



Kuva 29. Lämmönvaihtimen toimintaperiaate

Kuuman kaasun luovuttama lämpöteho vakio paineessa voidaan määrittää kaavalla

$$\phi = n'_k [H_{mt}(T_1) - H_{mt}(T_2)], \quad (28)$$

missä n'_k on kaasun moolivirta, $H_{mt}(T_1)$ on kaasun entalpia saapumislämpötilassa ja $H_{mt}(T_2)$ on kaasun entalpia poistumislämpötilassa. Mikäli lämmönvaihdinta voidaan pitää häviöttömänä, siirtyy lämpöteho kokonaisuudessaan kylmään kaasuun. (Raiko et al. 2002, s. 54)

Jälkipoltin polttaa polttokennossa käyttämättömän polttoaineen, jolloin tuotekaasun sisältämä reaktioentalpia vapautuu. Jälkipolttimen mallille annettavat ja mallin laskemat arvot on esitetty kuvassa 30.

Lasketut arvot	Annetut arvot
<ul style="list-style-type: none"> • Savukaasun koostumus (til-%) • Savukaasun lämpötila (°C) 	<ul style="list-style-type: none"> • Tuotekaasun koostumus (til-%) • Tuotekaasun tilavuusvirta (Nm³/h) • Tuotekaasun lämpötila (°C) • Ilman koostumus (til-%) • Ilman tilavuusvirta (Nm³/h) • Ilman lämpötila (°C)

Kuva 30. Jälkipolttimen mallintaminen.

Savukaasun koostumuksen määrittämisessä voidaan hyödyntää savukaasuanalyysiä, josta esimerkki on esitetty liitteessä A. Jälkipolttimesta poistuvan savukaasun entalpia on jälkipolttimelle saapuvien kaasujen entalpioiden summa. Tämä voidaan esittää kaavalla

$$n'_{sk}H_{mt}(T_3) = n'_{tk}[\sum_i y_i (H_{mti}(T_2) + Q_{mi})] + H_{mil}(T_1), \quad (29)$$

missä n'_{sk} on savukaasujen moolivirta, $H_{mt}(T_3)$ on savukaasujen tuntuva entalpia loppulämpötilassa, n'_{tk} on tuotekaasun moolivirta, $\sum_i y_i (H_{mti}(T_2) + Q_{mi})$ on tuotekaasun komponenttien tuntevan entalpian ja alempien lämpöarvojen summa ja $H_{mil}(T_1)$ on ilman tuntuva entalpia saapumislämpötilassa T_1 . Savukaasujen loppulämpötila pystytään määrittämään iteroimalla. Jälkipoltin mallissa oletetaan palamisen olevan täydellistä ja lämpöhäviöiden olevan mitättömän pieniä. (Raiko et al. s. 53 ja 57) Jälkipoltin mallissa oletetaan, että polttoaine palaa täydellisesti ja lämpöhäviöitä ei ole.

8.2 Kustannusten mallintaminen

Voimalaitoksen kustannusten mallintamisella pyritään selvittämään voimalaitoksen mahdollisuutta täyttää markkinatavoitteet. Etelälahti et al (1992 s. 29) mukaan investointi on kannattava, jos sen nykyarvo on suurempi kuin nolla (0) ja investointivaihtoehdoista kannattavimman nykyarvo on suurin. Investoinnin kannattavuutta voidaan tarkastella nykyarvo-, annuiteetti- sisäisen koron ja takaisinmaksuajan menetelmällä. Nykyarvomenetelmällä voidaan määrittää kuinka paljon investoinnin ennustetut tuotot ovat nykyhetkessä. (Etelälahti et al 1992 ss. 28-33) Jaksollisten suoritusten nykyarvo voidaan laskea kaavalla

$$N = \frac{(T-K) \cdot (1+i)^n - 1}{i(1+i)^n} - I, \quad (30)$$

missä N on nykyarvo, T on vuotuiset tuotot, K on vuotuiset kulut, i on korkokanta, n investoinnin pitoaika ja I on investointikustannus.

Kustannusten mallintamisessa vuotuisiksi tuotoiksi valittiin tuotetusta sähköstä saadut tuotot. Tämä valittiin riippuvan voimalaitoksen polttoainetehosta, voimalaitoksen sähkön tuotannon hyötysuhteesta, huipun käyttöajasta ja sähkön hinnasta. Polttoaineteho valittiin tarkasteluun sähkötehon sijasta, jotta voidaan tarkastella sähkön tuotannon hyötysuhteen vaikutusta voimalaitosinvestoinnin kannattavuuteen. Voimalaitoksen vuotuisiksi kuluiksi valittiin polttoainekustannukset ja huoltokustannukset, joiden oletettiin pysyvän vakiona jokaisena vuonna. Samalla tavalla myös sähkön hinnan oletettiin pysyvän vakiona, mikä kuvaa hyvin sähkön hintatariffien luonnetta. Voimalaitoksen lämmöntuotosta tulevia tuloja tai säästöjä ei huomioitu tässä työssä, sillä tämän työn tarkasteluissa on keskitytty sähkön tuotantoon ja sen hyötysuhteen parantamiseen.

8.3 Mallintamisympäristö

Voimalaitoksen ja kustannusten mallintamiseen hyödynnettiin Microsoft Excel-taulukkolaskentaohjelmaa. Tämä valittiin käytettäväksi ohjelmaksi, koska sillä voidaan ratkaista helposti staattisia malleja sekä siksi, että se on helposti saatavilla. Excelissä on myös helppo muuttaa mallin parametreja ja muutokset vaikuttavat heti mallin ulostuloihin.

Toteutetussa mallissa hyödynnettiin Microsoftin VBA-ohjelmointikieltä (Visual Basic for Applications), jolla kirjoitettiin mallien ratkaisemiksi vaadittava koodi. Koodin avulla pystyttiin toteuttamaan silmukkarakenteita iteraatioita varten sekä tulostamaan mallien ulostuloarvoja useilla eri variaatioilla. Kaasujen entalpiat, entropiat ja ominaislämpökapasiteetit määritettiin kullekin kaasukomponentille NIST chemistry book-sivuston esittämien sovitteiden avulla.

9. TULOKSET

9.1 Kaasutin

Kaasutin mallinnettiin taulukossa 12 esitetyillä sisäänmenoarvoilla. Puun ylemmäksi lämpöarvoksi valittiin 20,5 MJ/kg ja massavirraksi 12,7 g/s. Stökiometrinen ilman tarve määritettiin savukaasuanalyysillä (kts. liite A). Kaasuttavan ilman lämpötilaksi valittiin 25 °C ja ilman koostumus yksinkertaistettiin sisältämään vain ilman kolmea pääkomponenttia. Ilman suhteelliseksi kosteudeksi valittiin 80 % lämpötilassa 25 °C.

Taulukko 12. Kaasuttimen sisäänmenoarvot

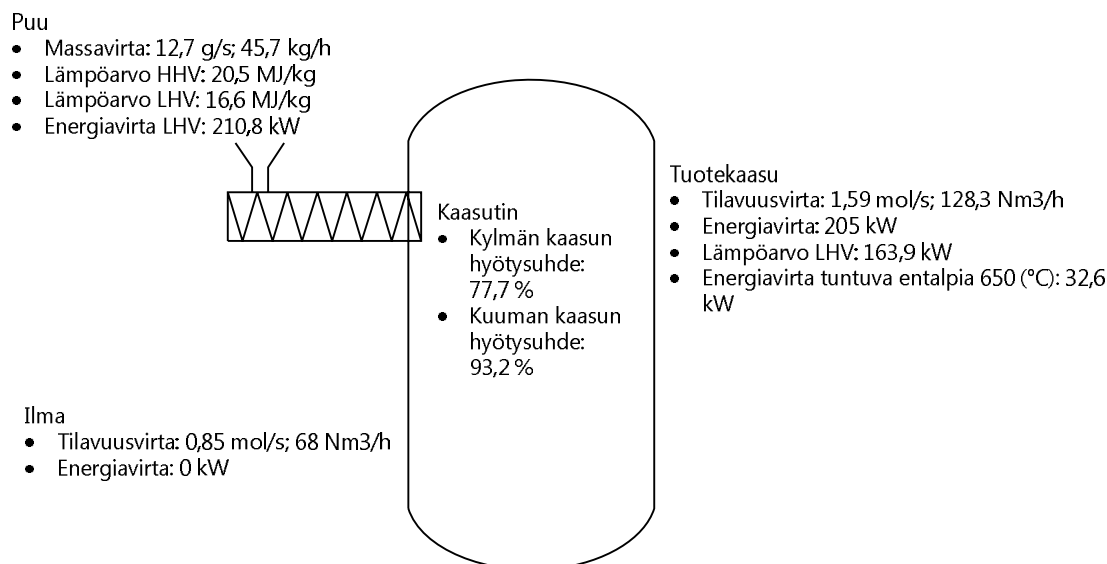
Puupolttoaineen arvot	
Lämpöarvo HHV (MJ/kg)	20,5
Massavirta (kg/s)	0,0127
Stökiometrinen ilman tarve (mol/kg)	181,7
Kaasuttavan ilman arvot	
Lämpötila (°C)	25
N ₂ (til-%)	76,5
O ₂ (til-%)	20,3
H ₂ O (til-%)	3,2
Yhteensä	100

Kaasuttimen toimintaa kuvaavat valitut parametrit ja tuotekaasun koostumus on esitetty taulukossa 13. Kaasuttimen lambda-arvoksi valittiin 0,368. Tämä arvo on havaittu toimivaksi, kuten luvussa 7.2 on esitetty. Tuotekaasun koostumukseksi valittiin ilmakaasutteen myötävirtakaasuttimen tuotekaasun koostumuksen mukainen koostumus (kts. luku 4.1). Kaasuttimesta poistuvan tuotekaasun lämpötilaksi valittiin 650 °C.

Taulukko 13. Kaasuttimen toimintaa kuvaavat arvot

Kaasuttimen mallinnusarvot	
Kaasuttimen λ -arvo	0,368
Tuotekaasun loppulämpötila (°C)	650
Tuotekaasun koostumus	
CO	20,2
H ₂	15,9
CO ₂	9,1
CH ₄	1,5
N ₂	41,1
H ₂ O	12,2
Yhteensä	100

Kuvassa 31 on esitetty kaasuttimen mallintamisesta saadut tulokset. Kaasuttimeen syötetään puupolttoainetta 45,7 kg/h, jolloin kaasuttimeen syötettävä energia on 210,8 kW puun alemmasta lämpöarvosta (LHV) laskettuna. Kaasuttavan ilman energia on nolla, sillä ilma on ympäristön lämpötilassa. Kaasuttimesta poistuvan tuotekaasun tilavuusvirta on 128,3 Nm³/h ja energia on 205 kW, johon sisältyy kaasun tuntuva entalpia ja reaktioentalpia. Kaasuttimen kylmän kaasun hyötysuhde on 77,7 % ja kuuman kaasun hyötysuhde 93,2 %.



Kuva 31. Kaasuttimen mallinnuksen tulokset.

9.2 Polttokenno

Polttokennon toiminta mallinnettiin kahdella eri tavalla, jotta saatiin parempi käsitys sen suorituskykyyn vaikuttavista tekijöistä. Polttokennon mallinnuksessa käytettiin edellisessä kappaleessa esitettyä tuotekaasun koostumusta. Taulukossa 14 on esitetty polttokennon valitut arvot. Polttokennon toimintalämpötilaksi valittiin 820 °C ja kaasujen sisäänmenolämpötilaksi 650 °C ja ulostulolämpötilaksi 800 °C. Polttokennon polttoaineen käyttöasteeksi valittiin 75 % ja polttokennon sisäiseksi sähköntuotannon hyötysuhteeksi 80 %, jonka oletetaan kattavan kennon sisäiset häviöt.

Taulukko 14. Polttokennon mallinnusarvot

Polttokennon mallinnusarvot	
Kaasujen sisäänmenolämpötila (°C)	650
Kaasujen ulostulolämpötila (°C)	800
Kennon toimintalämpötila (°C)	820
Polttokennon hyötysuhde	0,8
Polttoaineen käyttöaste	0,75

Toisessa mallinnettavassa tapauksessa oletettiin polttoaineen käyttöasteen ja sisäisen hyötysuhteen olevan 100%. Tämän mallinnuksen avulla saadaan selville kuinka suuri polttokennon sähköteho olisi saavutettavissa valitussa lämpötilassa. Polttokennon mallintamisen tulokset on esitetty kuvassa 32.

Polttoaineen käyttöaste: 75% Polttokennon sisäinen hyötysuhde: 80%	Polttoaineen käyttöaste: 100% Polttokennon sisäinen hyötysuhde: 100%
Tuotekaasu: <ul style="list-style-type: none"> • Tilavuusvirta: 1,59 mol/s; 128 Nm³/h • Jäähdyttävä vaikutus: 13,9 kW 	Tuotekaasu: <ul style="list-style-type: none"> • Tilavuusvirta: 1,59 mol/s; 128 Nm³/h • Jäähdyttävä vaikutus: 15,6 kW
Anodi	
Polttokenno: <ul style="list-style-type: none"> • Sähköteho DC: 64,6 kW • Lämpöteho: 64,9 kW • Hyötysuhde: 37% 	Polttokenno: <ul style="list-style-type: none"> • Sähköteho DC: 107,6 kW • Lämpöteho: 64,9 kW • Hyötysuhde: 62%
Katodi	
Ilma <ul style="list-style-type: none"> • Tilavuusvirta: 11,5 mol/s; 925 Nm³/h • Jäähdyttävä vaikutus: 51,0 kW 	Ilma <ul style="list-style-type: none"> • Tilavuusvirta: 11,6 mol/s; 932 Nm³/h • Jäähdyttävä vaikutus: 49,3 kW

Kuva 32. Polttokennon mallintamisen tulokset

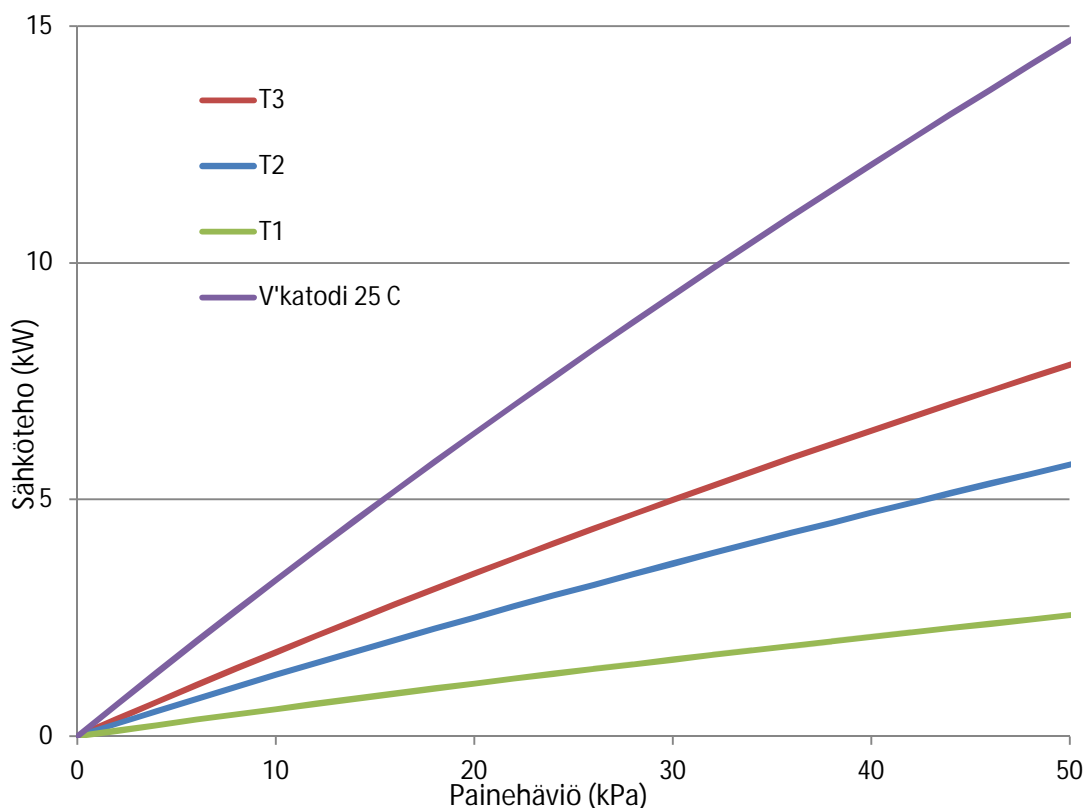
Tuloksista on nähtävissä, että häviöttömässä tilanteessa polttokennon sähköteho nousee 64,6 kW:sta 107,6 kW:iin. Tämä tarkoittaa hyötysuhteen nousua 37 prosentista 62 prosenttiin.

9.3 Puhaltimet

Puhaltimien mallinnuksessa tarkasteltiin puhaltimien vaatimaa tehoa sähkötehoa (kW) painehäviön (kPa) funktiona. Puhaltimen isentrooppiseksi hyötysuhteeksi valittiin 0,75, mekaaniseksi hyötysuhteeksi 0,98 ja sähkömoottorin hyötysuhteeksi 90%.

Tuotekaasun paineistuksen tarkasteltavaksi tilavuusvirraksi valittiin 128 Nm³/h, joka saatiin määritettyä kaasuttimen mallintamisessa ja sitä käytettiin myös polttokennon mallintamisessa. Tuotekaasun paineistuksen vaatimaa sähkötehoa tarkasteltiin kolmella eri tuotekaasun paineistuslämpötilalla, sillä lämpötila riippuu valitusta puhdistusmenetelmästä ja puhaltimen sijoituskohdasta. Tarkasteltaviksi lämpötiloiksi valittiin T1=25 °C, T2=400 °C ja T3=650 °C. Katodille virtaavan ilman paineistuksen vaatimaa tehoa tarkasteltiin

925 Nm³/h tilavuusvirralla ja paineistuslämpötilaksi valittiin 25 °C. Kuvassa 33 on esitetty kaasujen paineistuksen vaatima sähköteho (kW) painehäviön (kPa) funktiona.



Kuva 33. Puhaltimen vaatima sähköteho (kW) painehäviön (kPa) funktiona tuotekaasun tilavuusvirran (128 Nm³/h) toteuttamiseksi lämpötilassa T1=25 °C, T2=400 °C, T3=650 °C ja katodille virtaavan ilman 925 Nm³/h paineistamiseksi 25 °C lämpötilassa.

Kuvasta on nähtävissä, että tuotekaasun lämpötila vaikuttaa puhaltimen vaatimaan tehoon. Tuotekaasun paineistaminen 25 °C lämpötilassa on noin 3 kertaa energia tehokkaampaa kuin 650 °C lämpötilassa. Katodipuolen ilman puhaltimen vaatima teho kasvaa noin 0,3 kW/kPa.

Puhaltimen vaikutusta kaasun lämpötilaan tarkasteltiin tässä työssä tarkasteltavalle puupohjaiselle tuotekaasulle ja sen vaatimalle ilmalle polttokennossa. Suuntaa antavat painehäviöt arvioitiin sekä anodi- että katodipuolen virtauksille taulukossa 15 on esitettyjen komponenttien painehäviöiden perusteella.

Taulukko 15. Voimalaitoksen painehäviöt. (mukaillen Liu 2013, s. 55)

Komponenttien painehäviötä	Δp (kPa)
Kaasutin	0,1
Keraaminen suodatin	20
Pesuri	20
Petisuodatin	1
Polttokennon anodi	3
Polttokennon katodi	8
Jälkipoltin	3

Jos puhdistusyksikössä on useampia kuin yksi keraaminen suodatin, oletettiin niiden painehäviön olevan yhteensä 20 kPa. Näin saatiin anodipuolen painehäviöksi määriteltä 28 kPa. Katodipuolen painehäviöön huomioitiin polttokennon katodipuolen painehäviö ja jälkipoltin painehäviö. Näin saatiin katodipuolen painehäviöksi 11 kPa. Tilavuusvirraksi valittiin aikaisemmin määritetty $925 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Taulukossa 16 on esitetty mallintamalla saadut puhaltamien vaatimat sähkötehot ja kaasujen lämpötilan muutokset.

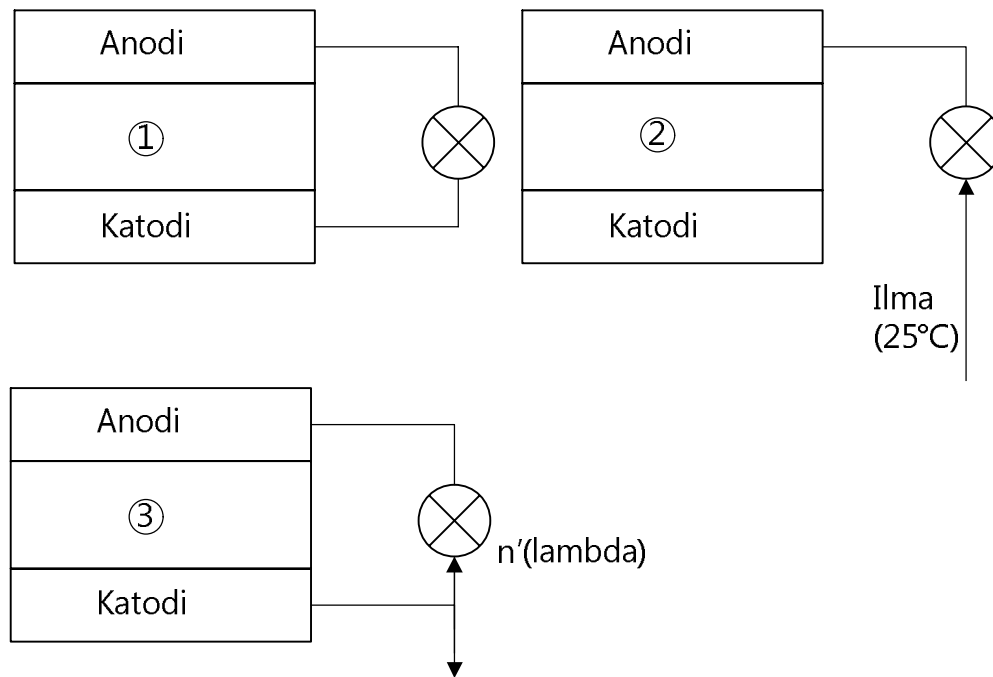
Taulukko 16. Puhaltimien mallinnuksen tulokset.

Puhaltimien mallinnus	Tuotekaasu	Ilma
	128 (Nm ³ /h)	925 (Nm ³ /h)
Alkulämpötila (°C)	25	25
Painehäviö (kPa)	28	11
Puhaltimen sähköteho (kW)	1,5	4,4
Loppulämpötila (°C)	52	36
Entalpian muutos (kW)	1,3	3,9

Taulukosta on nähtävissä, että tuotekaasun paineistaminen valitussa tilanteessa vaatii puhaltimelta 1,5 kW sähkötehon ja kaasun lämpötila nousee 25 °C lämpötilasta 52 °C lämpötilaan. Katodipuolelle paineistettavan ilman puhallin kuluttaa sähköä 4,4 kW:n teholla ja ilman lämpötila nousee 25 °C:sta 36 °C:een.

9.4 Jälkipoltin

Jälkipoltin mallintamisessa pyrittiin tunnistamaan jälkipoltin toteutuksen mahdollisuudet. Lähtökohtaisesti anodilta poistuva hyödyntämätön polttoaine poltetaan yhdessä katodilta poistuvan ilman kanssa. Toiseksi vaihtoehtoksi valittiin tilanne, jossa hyödyntämätön polttoaine poltetaan ulkoa otetulla ilmalla. Kolmanneksi tilanteeksi valittiin, että polttoon tarvittavaa ilmaa otetaan vai stökiometrinen määrä katodilta poistuvasta ilmasta. Kuvassa 34 on esitetty mallinnettavat tilanteet.



Kuva 34. Jälkipolttimen toteutusvaihtoehdot

Taulukossa 17 on esitetty jälkipolttimen mallinnuksesta saadut tulokset.

Taulukko 17. Jälkipolttimen mallinnuksen tulokset.

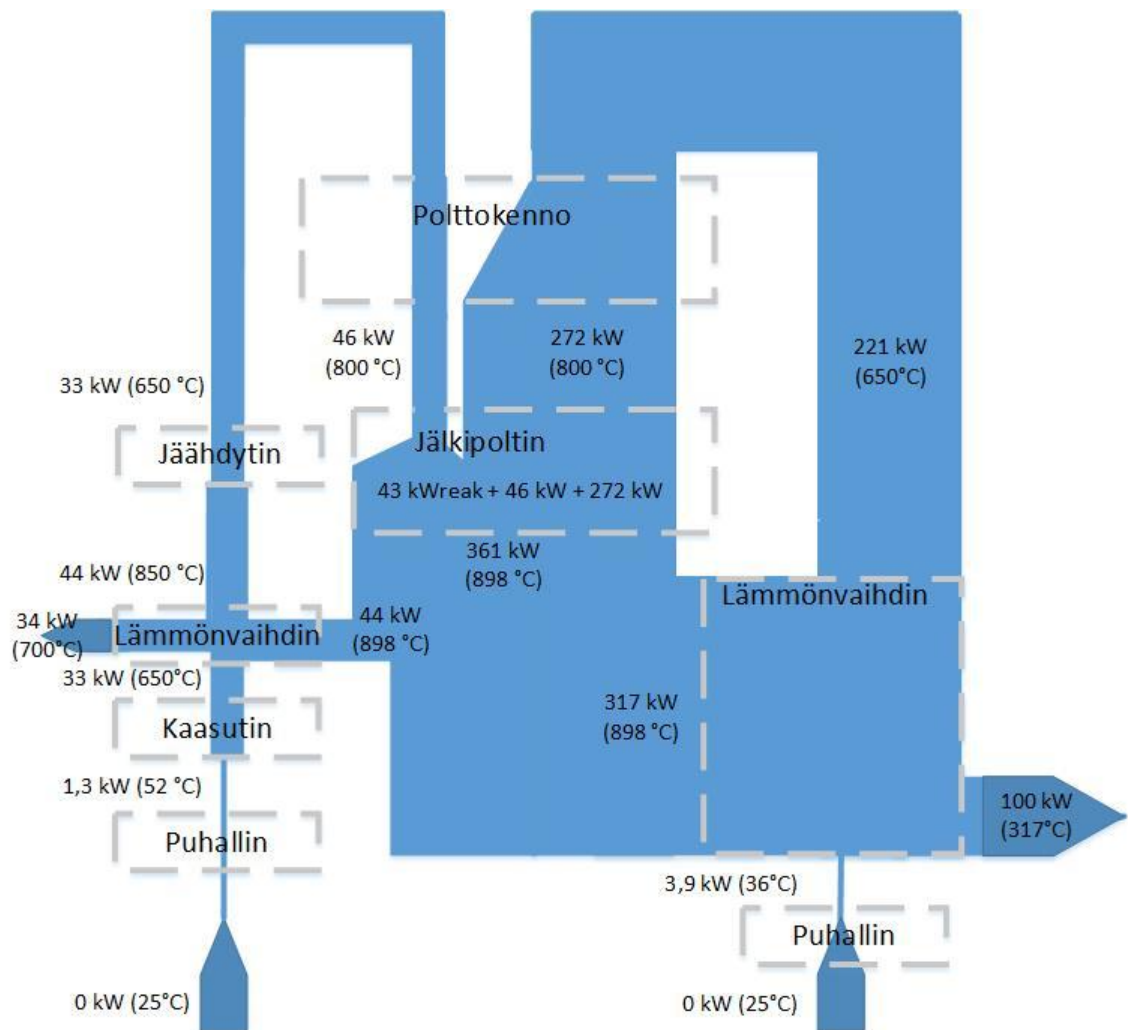
Savukaasun arvot	Malli 1	Malli 2	Malli 3
Lämpötila (°C)	898	1193	1313
Tilavuusvirta Nm ³ /h	1029	160	162
Entalpia (kW)	361	91	101

Taulukosta on nähtävissä, että korkein lämpötila saavutetaan polttamalla hyödyntämätön tuotekaasu stökiometrisellä määrällä katodilta poistuvaa ilmaa (Malli 3). Ulkoa otetulla stökiometrisellä määrällä ilmaa saavutetaan reilu sata astetta alhaisempi lämpötila. Seuraavassa luvussa tarkastellaan savukaasun hyödyntämismahdollisuutta kaasujen esilämmityksessä.

9.5 Lämmönvaihtimet

Lämmönvaihtimien mallinnuksella pyrittiin selvittämään lämmönvaihtimissa siirtyviä lämpötehoja ja kuinka jälkipolttimen jakeista savukaasua voisi hyödyntää niissä. Kuvassa 35 on esitetty yksi vaihtoehto lämmönvaihtimien toteutustavasta. Kuvan voimalaitoksessa polttokennon anodilta poistuva tuotekaasu poltetaan yhdessä anodilta poistuvan ilman kanssa. Syntyneestä savukaasusta otetaan väliotto tuotekaasun lämmittämiseksi 850

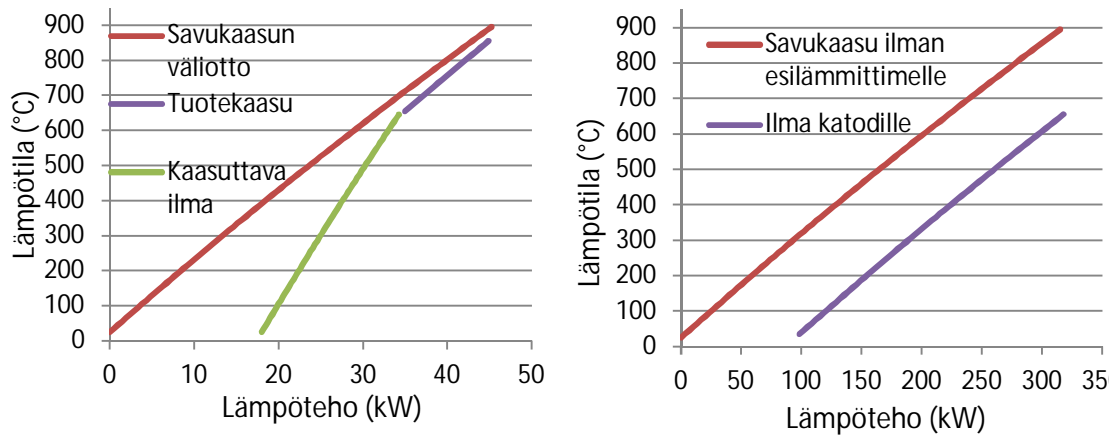
°C:een, jotta lämpötila saataisiin nostettua katalyyttisen tervojen hajotuksen vaatimalle tasolle. Loput savukaasusta ohjataan katodille virtaavan ilman esilämmitykseen.



Kuva 35. Voimalaitoksen tuntuvan entalpian ja lämpötilan muutokset eräällä lämmönvaihtimien toteutustavalla.

Kuvasta on nähtävissä, että tuotekaasun lämmönvaihtimen asteisuus on 48 °C. Kuvasta myös huomataan, että tuotekaasun tuntuvan entalpian muutokset ovat pieniä verrattuna katodi-ilman entalpian muutokseen. Järjestelmästä nähdään poistuvan tällä toteutustavalla 100 kW lämpöteho 317 °C lämpötilassa ja 34 kW lämpöteho 700 °C lämpötilassa.

Lämmönvaihtimien toteutusta tarkasteltiin TQ'-kuvaajien avulla, jotka esitetty kuvassa 36. Tuotekaasun esilämmitystarpeeksi valittiin tilanne, jossa tuotekaasun lämpötila nostetaan 650 °C:sta 850 °C:een. Koska väliottokaasun 44 kW:sta vain 11 kW kuluu tuotekaasun esilämmitykseen, tarkasteltiin myös kaasuttavan ilman esilämmitysmahdollisuutta. Kaasuttavan ilman esilämmitystarpeeksi valittiin sen lämpötilan nostaminen 25 °C:sta 650 °C:een. Katodipuolen ilman esilämmitys tarpeeksi valittiin lämpötilan nousu 36 °C:sta 650 °C:een.

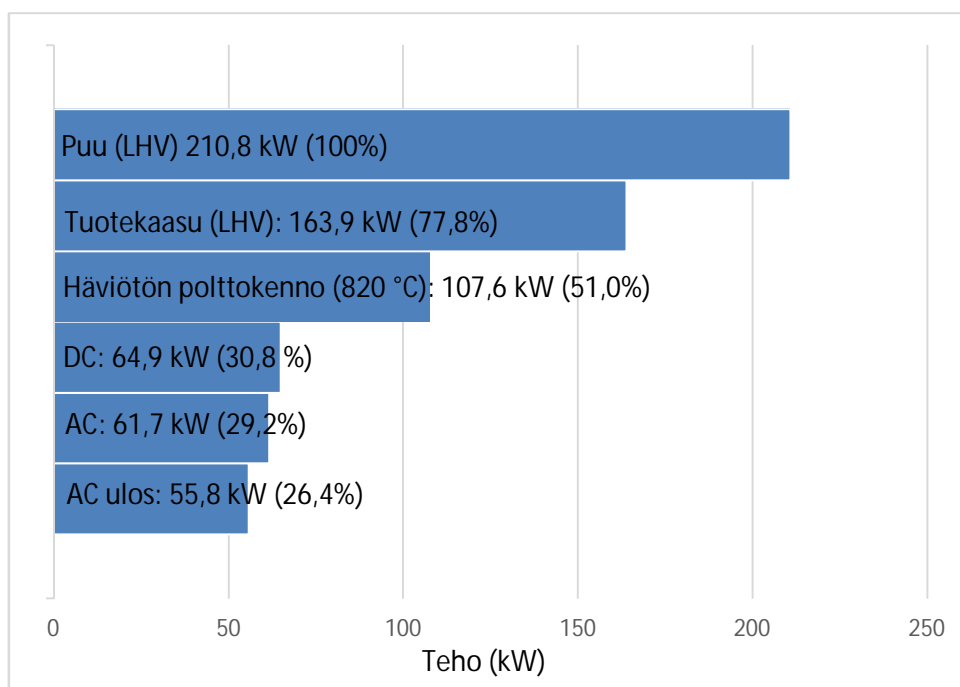


Kuva 36. Vasemmalla on tuotekaasun ja kaasuttimeen virtaavan kaasuttavan ilman TQ' -kuvaaja, jossa lämmittävänä kaasuna on väliotto-savukaasu. Oikealla on katodipuolen ilman esilämmityksen TQ' -kuvaaja, jossa lämmittävänä kaasuna on loput savukaasuista.

Kuvasta on nähtävissä, että savukaasuilla pystytään esilämmittämään katodille virtaava ilma, tuotekaasu sekä kaasuttava ilma. Katodipuolen ilman lämmönvaihtimen asteisuudeksi saatiin 148 °C. Tuotekaasun lämmönvaihtimen asteisuudeksi saatiin 48 °C ja kaasuttavan ilman esilämmittimen asteisuudeksi 50 °C. Tarkastellussa tilanteessa väliotto-savukaasu poistuu lämmönvaihtimista 400 °C lämpötilassa, jolloin 18 kW jää hyödyntämättä. Katodipuolen ilman lämmönvaihtimesta savukaasu poistuu 317 °C lämpötilassa, jolloin 100 kW jää hyödyntämättä.

9.6 Voimalaitoksen hyötysuhteen määrittäminen

Voimalaitoksen hyötysuhteen mallintamisessa pyrittiin selvittämään voimalaitoksen sähköntuotannon hyötysuhde ja siihen vaikuttavia tekijöitä edellisten lukujen tulosten perusteella. Kuvassa 37 on esitetty voimalaitoksen hyötysuhteen kehittyminen.



Kuva 37. Voimalaitoksen hyötysuhteen kehittyminen.

Kaasuttimen mallinnuksessa saatiin määritetty sisään virtaavan puun alempi lämpöarvo, jonka perusteella saatiin määritettyä kaasuttimen kylmän kaasun hyötysuhteeksi 77,8 %. Kaasuttimen tuottaman tuotekaasun hapettumisreaktioiden Gibssin energiaksi 820 °C lämpötilassa saatiin määritettyä 107,6 kW. Tämä sähköteho olisi saavutettavissa, jos polttokennossa ei olisi häviöitä. Polttokennon polttoaineen käyttöasteeksi valittiin 75% ja kennon sisäiseksi hyötysuhteeksi 80 %, jolloin kennolla tuotetuksi tasavirran sähkötehoksi saatiin 64,9 kW. Tasavirta muutetaan vaihtovirraksi tehoelektroniikalla, jonka hyötysuhteeksi valittiin 95 %. Tällöin tuotetuksi vaihtovirran tehoksi saadaan 61,7 kW, josta vähennetään vielä puhaltimien vaatima sähköteho 5,7 kW. Verkkoon syötettäväksi vaihtovirran tehoksi saadaan täten 55,8 kW, joka on 26,4 % syötetyn puun alemmasta lämpöarvosta.

Kuvasta 37 on nähtävissä, että kaasuttimessa menetetään 22,2 %-yksikköä hyötysuhteesta. Valitsemalla 820 °C lämpötilassa toimiva polttokenno, menetetään 26,8 %-yksikköä hyötysuhteesta. Polttokennon häviöiden osuus on 20,2 %-yksikköä, tehoelektronikan vastaavasti 1,6 %-yksikköä ja puhaltimien 2,8%-yksikköä.

9.7 Kustannustarkastelu

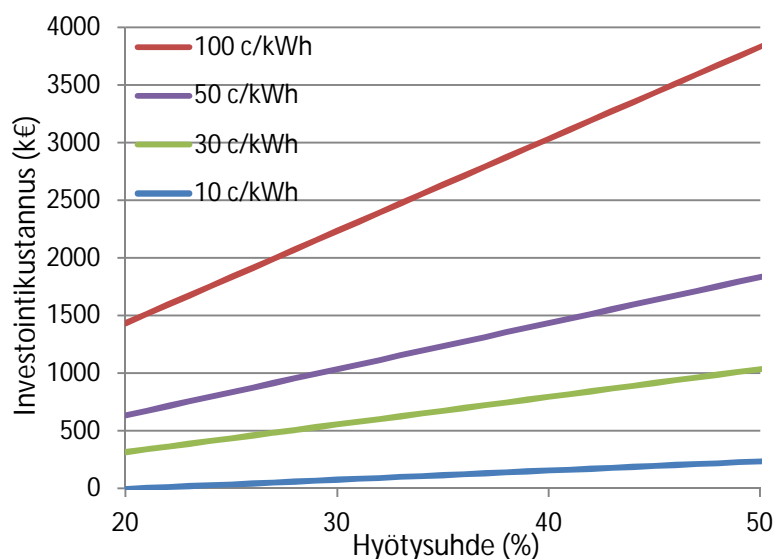
Voimalaitoksen kustannusten mallintamisessa selvitettiin sallitun investointikustannuksen riippuvuus voimalaitoksen hyötysuhteesta. Lisäksi määritettiin investointikustannuksen vaikutus voimalaitoksella tuotetun sähkön hintaan. Tällä tavalla voidaan arvioida voimalaitokset markkinatavoitteita. Tuloksien arvioimiseksi toteutettiin vielä investointilaskelmille herkkyystarkastelu.

Voimalaitoksen tuottamalle lämmölle ei annettu hintaa, sillä tässä työssä on keskitytty sähkön tuottamiseen. Sallittu investointikustannus määritettiin olevan voimalaitoksen eliniän vuotuiset tuotot diskontattuna nykyhetkeen. Taulukossa 18 on esitetty mallinnuksessa käytetyt arvot. Voimalaitoksen vuotuiset tuotot riippuvat voimalaitoksen hyötysuhteesta ja sähkön hinnasta. Näitä arvoja on mallinnustilanteissa käsitelty erikseen.

Taulukko 18. Kustannusten mallintamisen lähtöarvot

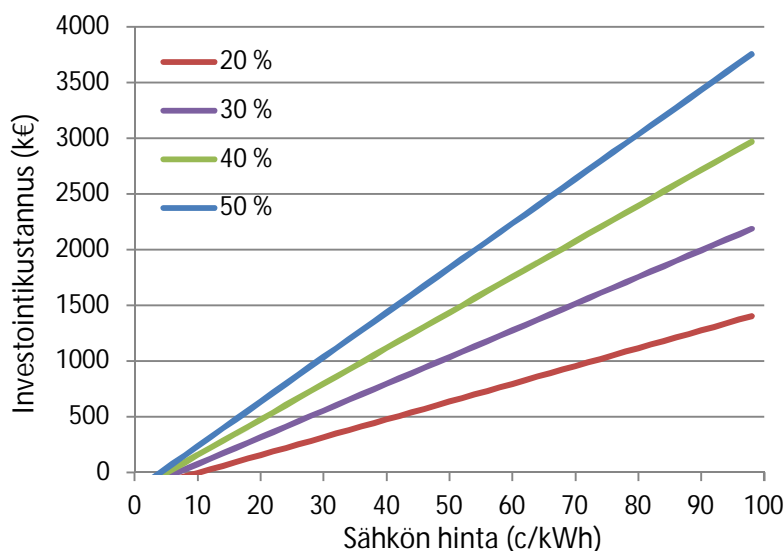
Kustannusten mallintamiseen käytetyt arvot	
Polttoaineteho (kW)	210,8
Huipun käyttöaika (tuntia/vuosi)	8760
Polttoaineen hinta €/kWh	0,02
Vuosihuolto kustannukset (e/vuosi)	1000
korkokanta (%)	5
investoinnin pitoaika (vuotta)	5

Kuvassa 38 on esitetty voimalaitoksen sallittu investointikustannus eri sähkön hinnoilla voimalaitoksen hyötysuhteen funktiona. Hyötysuhteen tarkasteluväliksi valittiin 20-50 %, sillä voimalaitoksen hyötysuhteen nähtiin asettuvan tälle välille luvussa 9.6. Tarkasteltaviksi sähkön hinnoiksi valittiin mahdollisimman kattavan käsityksen saamiseksi 10, 30, 50 ja 100 c/kWh. Kuvan suorille määritettiin kulmakertoimet, jolloin saatiin määritettyä investointikustannuksen sallittu nousu hyötysuhteen paranemista kohti. Tuloksiksi saatiin alkaen 10 c/kWh sähkön hinnasta: 8 k€/%; 24 k€/%; 39 k€/ ja 80 k€/.



Kuva 38. Voimalaitoksen sallittu investointikustannus voimalaitoksen hyötysuhteen funktiona eri sähkön hinnoilla.

Investointikustannuksen vaikutus voimalaitoksen tuottamaan sähkön hintaan on esitetty kuvassa 39. Laskelmat tehtiin muutamalla eri voimalaitoksen hyötysuhteella. Esitettävien voimalaitoksen hyötysuhteiden arvoksi valittiin 20 %, 30 %, 40 % ja 50 %.



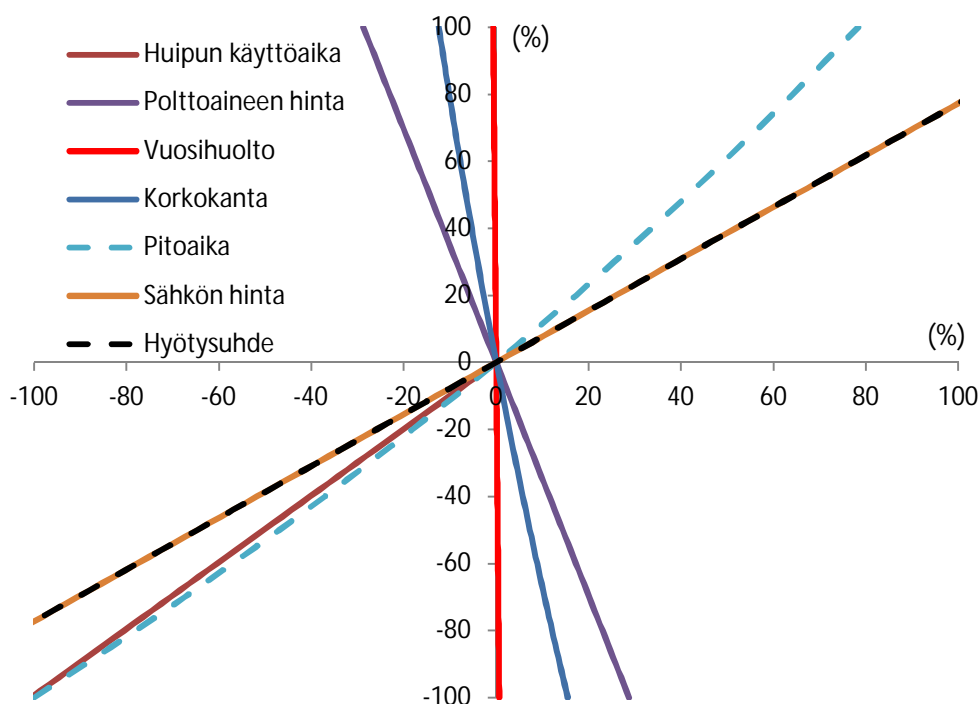
Kuva 39. Voimalaitoksen sallittu investointikustannus sähkön hinnan funktiona eri voimalaitoksen hyötysuhteille määritettynä.

Jotta edellisiä tuloksia voitaisiin tarkemmin arvioida, suoritettiin voimalaitoskustannuksille herkkyystarkastelu. Herkkyystarkastelun lähtöarvot ovat samat kuin edellisissä laskelmissa. Lisäksi voimalaitoksen hyötysuhteeksi valittiin edellisessä luvussa saatu 26,4 % ja sähkön hinnaksi valittiin 30 c/kWh. Herkkyystarkastelun lähtöarvot on esitetty taulukossa 19.

Taulukko 19. Herkkyystarkastelun lähtöarvot

Herkkyystarkasteluun käytetyt arvot	
Polttoaineteho (kW)	210,8
Huipun käyttöaika (tuntia/vuosi)	8760
Polttoaineen hinta e/kWh	0,02
Vuosihuollot €/vuosi	1000
Korkokanta (%)	5
Investoinnin pitoaika (vuotta)	5
Voimalaitoksen hyötysuhde (%)	30
Sähkön hinta (c/kWh)	30

Kuvassa 40 esitetyn kuvaajan origossa sijaitsee lähtöarvoilla laskettu voimalaitoksen sallittu investointikustannus 470 000 €. Tämä investointikustannus on voimalaitoksen kilowatin tehoa kohti 8400 €/kW. Kuvan vaaka-akselilla on esitetty sallitun investointikustannuksen prosentuaalinen muutos ja pystyakselilla on esitetty tarkasteltavan arvon prosentuaalinen muutos.



Kuva 40. Voimalaitoksen investointikustannuksen herkkyystarkastelu. Origossa on investointikustannus 470 000 €, joka on määritetty taulukon 19 arvoilla.

Yllä olevasta kuvaajasta on luettavissa voimalaitosinvestoinnin kannattavuuteen eniten vaikuttavat tekijät. Eniten vaikuttavat vaakasuorimmat suorat tai käyrät, joita ovat hyötysuhde, sähkön hinta, huipun käyttöaika ja investoinnin pitoaika.

9.8 Tulosten tarkastelu

Kaasuttimen mallintamisessa saatiin kaasuttimen kylmän kaasun hyötysuhteeksi 77,8 %. Luvussa 4.1 esitettiin tyypillisen myötävirtakaasuttimen reaktioentalpian osuudeksi 71 %. Zainal et al (2002, s. 278) ovat kokeissaan saaneet myötävirtakaasuttimen kylmän kaasun hyötysuhteeksi 67-76%. Tässä työssä tarkasteltu puupolttoaineen kulutus ja syntyvän tuotekaasun koostumus olivat valittuja arvoja, jotka pohjautuivat kirjallisuudesta löytyviin arvoihin. Tästä syystä saatu kylmän kaasun hyötysuhde on arvio, mutta se on kuitenkin suuruusluokaltaan oikea verrattuna kirjallisuudesta löytyviin arvoihin.

Polttokennon sähkötehoa määritettäessä määritettiin polttokennon maksimisähköteho kennossa tapahtuvien reaktioiden Gibbsin energian avulla. Luvussa 6.2.2 esitettiin Gibbsin energian itseisarvon pieneneminen lämpötilan funktiona. Jotta polttokennosta voisi saada suuremman teoreettisen sähkötehon, tulisi polttokennon toimia mahdollisimman alhaisessa lämpötilassa. Polttokennon hyötysuhteeksi saatiin määritetty 37 % tuotekaasun alemmasta lämpöarvosta käyttämällä 75% polttoaineen käyttöastetta ja 80 % sisäistä hyötysuhdetta. Liu (2013, ss. 63-64) on saanut määritettyä kiinteäoksidipolttoken-

non hyötysuhteeksi puukaasuvoimalaitoslaskelmissaan 38%, 35% ja 34 %. Tällöin voimalaitoksen sähköntuotannon hyötysuhde on ollut 20,5 %, 20, 0 % ja 15,2 %. Hänen laskelmissaan voimalaitoksen hyötysuhde on pudonnut kaasutuksessa ja kaasun puhdistuksessa 35-42 %-yksikköä. Tässä työssä tarkastellussa tilanteessa voimalaitoksen hyötysuhde laskee 22,2 %-yksikköä ennen polttokennoa. Suurempi hyötysuhteen aleneminen selittyy osittain sillä, että hän on käyttänyt puun lämpöarvona kuivan polttoaineen alemmaa lämpöarvoa 17,9 MJ/kg. Tässä työssä sen sijaan huomioitiin puun kosteus, jolloin polttoaineen alemmaksi lämpöarvoksi saatiin 16,6 MJ/kg.

Puhaltimien mallinnuksen tuloksena saatiin tuotekaasun puhaltimen sähkötehoksi 1,3 kW ja anodipuolen ilman puhaltimen tehoksi 3,9 kW. Tuotekaasun puhaltimen oletettiin toimivan 25 °C lämpötilassa. Puhaltimien vaatiman tehon kuvaajasta oli nähtävissä, että jos puhallus jouduttaisiin toteuttamaan 650 °C lämpötilassa, nousisi puhaltimen ottama sähköteho noin 3 kertaa suuremmaksi. Katodipuolen ilman puhalluksen kuvaajasta havaittiin puhaltimen vaatiman tehon nousevan noin 0,3 kW/kPa. Näiden perusteella tuotekaasun puhallus tulisi toteuttaa mahdollisimman viileälle kaasulle ja katodipuolen ilman virtauksen painehäviöt tulisi minimoida.

Lämmönvaihtimien tuloksista saatiin selville, että katodipuolen ilman lämmönvaihtimen lämpöteho olisi yli 200 kW, kun vastaavasti tuotekaasun lämmönvaihtimen lämpöteho on 11 kW. Tarkastelussa havaittiin, että osa järjestelmästä poistuvasta hukkalämmöstä olisi hyödynnettävissä esimerkiksi kaasuttavan ilman esilämmityksessä. Tämän lämmönvaihtimen teho olisi 18 kW. Hukkalämpö olisi mahdollista hyödyntää myös kaukolämpönä ja polttoaineen kuivauksessa. Katodipuolen ilman lämmönvaihtimen kokoa voitaisiin pienentää, jos katodi-ilmaa kierrätettäisiin taikaisin katodille. Näiden vaihtoehtojen tarkastelu on kuitenkin rajattu työn ulkopuolelle, mutta on syytä ottaa huomioon yksityiskohteisemmassa suunnittelussa.

Jälkipolttimien mallintamisessa havaittiin, että erilaisilla jälkipolttimien toteutustavoilla on saavutettavissa korkealämpötilaisempia savukaasuja. Nämä korkealämpötilaisemmat savukaasut voisivat mahdollistaa esimerkiksi lämmönvaihtimiin korkeamman asteisuuden, jonka avulla lämmönvaihtimen fyysistä kokoa voitaisiin pienentää. Ahrenfeldt et al. (2013, s 1412) ovat muun muassa tarkastelleet jälkipolttimelta poistuvien savukaasujen hyödyntämistä mikrokaasuturbiinissa ja ovat arvioineet voimalaitoksen kokonaishyötysuhteen nousevan 36,4 prosentista 50,3 prosenttiin.

Voimalaitosinvestoinnin kannattavuutta määritettäessä hyödynnettiin kuvaajia, jotta eri muuttujien vaikutus investointikustannuksen kannattavuuteen saatiin määritettyä. Kuvaajista on luettavissa, että jos voimalaitoksen hyötysuhde olisi tässä työssä määritetty 26,4 %, saisi voimalaitosinvestointi olla 10 c/kWh-markkina-alueella noin 50 000 €. Sähkön hinnan noustessa hintaan 30 c/kWh, olisi investointi vielä kannattava 470 000 € hinnalla. Hyötysuhteen paraneminen yhdellä (1) prosenttiyksiköllä sallii 10 c/kWh-markkina-alueella

eella 8 000 € suuremman investointikustannuksen. Vastaavasti 30 c/kWh-markkina-alueella prosentin hyötysuhteen paraneminen saa maksaa 24 000 €. Yksi esimerkki noin 30 c/kWh-markkinasta on Japani, jossa maksetaan tariffin mukaan puupolttoaineella tuotetusta sähköstä 32 JPY/kWh, joka on 9.9.2016 lasketun kurssin mukaan 28c/kWh (JPY, Japanin jeni, 1€ = 115 JPY). (International Energy Agency, 2015)

Investointi kustannuksen kannattavuus riippuu laskentaan käytetyistä arvoista. Herkkyystarkastelun perusteella investointikustannuksen kannattavuuteen vaikuttaa eniten hyötysuhde, sähkön hinta, huipun käyttöaika ja investoinnin pitoaika. Jos jokin näistä arvoista poikkeaa käytetyistä arvoista, aiheuttaa se merkittävimmän poikkeaman esitettyihin tuloksiin.

10. YHTEENVETO

Puupohjaisen tuotekaasun hyödyntäminen polttokennossa on mahdollista. Polttokennoksi tulee valita mahdollisimman paljon epäpuhtauksia sietävä kennotyyppi. Tällä hetkellä sopivin olisi kiinteäoksidipolttokenno, joka sietää polttokennoista parhaiten rikkiä ja jossa osa tervoista voi toimia polttoaineena. Kiinteäoksidipolttokennolle ei ole tehty pitkäkestoisia kokeita puupohjaisella tuotekaasulla ja lyhytkestoissa testeissä on jonkin verran vaihtelevuutta polttokennon epäpuhtauksien sietokyvyssä. Tämän perusteella ei voida määrittää yksiselitteistä puhtaustasoa tuotekaasulle, joten siksi tuotekaasun epäpuhtauksien pitoisuudet tulisi laskea mahdollisimman alhaiseksi, ennen tuotekaasun hyödyntämistä polttokennossa.

Tuotekaasun puhdistamiseksi epäpuhtauksista on olemassa sekä matalan, keskikorkean, että korkean lämpötilan menetelmiä. Jokaiseen puhdistusmenetelmään liittyy omat haasteensa, jotta puhdistusyksikön puhdistuksen taso olisi riittävän korkea ja käyttöikä mahdollisimman pitkä. Korkean lämpötilan puhdistusmenetelmän etuna on, että tuotekaasun esilämmitys ja –jäähdytys tarpeet ovat pienemmät. Tämä mahdollistaa pienempien lämmönvaihtimien käytön. Sähköntuotannon hyötysuhdetta korkean lämpötilan puhdistusmenetelmä ei paranna, sillä polttokenno ei hyödynnä tuotekaasun tuntuvaa entalpiaa sähköntuotannossa.

Puukaasukäyttöisen polttokennovoimalaitoksen suuntaa antavaksi kokonaishyötysuhdeksi saatiin laskennallisesti määritettyä 26,4%. Teoreettisessa tilanteessa, jossa polttokenno olisi häviötön ja toimisi 820 °C lämpötilassa, olisi mahdollista saavuttaa noin 50 % hyötysuhde.

Voimalaitoksen kustannustarkastelussa saatiin selvitettyä, että noin 30 c/kWh-markkina-alueella, josta Japani on yksi esimerkki, voimalaitoksen investointikustannus saisi olla luokkaa 470 000 € laskentaan käytetyillä arvoilla. Samalla markkina-alueella hyötysuhteen paraneminen yhdellä (1) prosenttiyksiköllä saisi maksaa 24 000 € enemmän. Investointilaskelmissa käytetyistä muuttujista eniten tulokseen vaikuttavat: hyötysuhde, sähkön hinta, huipun käyttöaika ja investoinnin pitoaika. Jos jokin näistä muuttujista poikkeaa tässä työssä käytetyistä, aiheuttaa se suurimman muutoksen sallitun investointikustannuksen suuruuteen.

LÄHTEET

- Ahrenfeldt J., Thomsen T., Henriksen U., Clausen L. (2013). Biomass gasification cogeneration e A review of state of the art technology and near future perspectives. Elsevier. *Applied Thermal Engineering* 50 (2013) 1407e1417.
- Apfel H., Rzepka M., Tu H., Stimming U. (2006). Thermal start-up behaviour and thermal management of SOFC's. Elsevier. *Journal of Power Sources* 154, 370–378.
- Aravind P.V. & de Jong W. (2012). Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for Solid Oxide Fuel Cells. Elsevier. *Progress in Energy and Combustion Science* 38 737e764.
- Aravind P.V., Ouweltjes J.P., Woudstra N., Rietveld G., (2008), Impact of Biomass-Derived Contaminants on SOFCs with Ni/Gadolinia-Doped Ceria Anodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11 (2) B24-B28.
- Azadi P., Farnood R. (2011). Review of heterogeneous catalysts for sub- and supercritical water gasification of biomass and wastes. Elsevier. *International journal of hydrogen energy* 36 (2011) 9529-9541.
- Barnett S.A, Liu J., Lin Y. (2004). Operation of solid oxide fuel cell anodes with practical hydrocarbon fuels, U.S. Department of Energy, Washington, DC, Final technical report, DE-FC26-02NT41577.
- Basu P. (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design and Theory, Elsevier.
- Brown D., Gassner M., Fuchino T., Maréchal F. (2007). Thermo-economic analysis for the optimal conceptual design of biomass gasification energy conversion systems. Elsevier ScienceDirect. *Applied Thermal Engineering* 29 2137–2152.
- Cameron I. & Hangos K. (2001). Process Modelling and Model Analysis, Academic Press, Process Systems Engineering Volume 4, London, UK.
- Cao D., Sun Y., Wang G., (2007). Direct carbon fuel cell: Fundamentals and recent developments, Elsevier. ScienceDirect. Volume 167, Issue 2, 15 May 2007, Pages 250–257.
- Cengel A.C. & Boles M.A. (2007). Thermodynamics: An engineering approach, sixth editinon (SI Units), McGraw-Hill, Singapore.
- Cooper, C. D., & Alley, F. C. (2011). Air pollution control: A design approach. (4 ed.). Long Grove, IL: Waveland Press, Inc. Saatavissa 25.05.2016 [WWW]: http://www.globalspec.com/learnmore/manufacturing_process_equipment/air_quality/scrubbers

- Cortés C. & Gil A. (2007). Modeling the gas and particle flow inside cyclone separators. Elsevier. Science Direct. Progress in Energy and Combustion Science 33 (2007) 409–452.
- Doherty W. (2014). Modelling of Biomass Gasification Integrated with a Solid Oxide Fuel Cell System. Doctoral Thesis. Dublin Institute of Technology.
- Dong L., Liu H. Riffat S. (2009). Development of small-scale and micro-scale bio-mass-fuelled CHP systems – A literature review. Elsevier. ScienceDirect. Applied Thermal Engineering 29 2119–2126.
- EG&G Technical Services, Inc. (2004). Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), U.S. Department of Energy.
- El-Wakil M.M. (1984), Powerplant technology. McGraw-Hill. New York.
- Etelälahti P., Kangaspunta M., Wallin J, (1992). Investointi- ja pääomakustannuslaskennan opas. VAPK-kustannus. Valtiokonttori. Valtion painatuskeskus Helsinki.
- European Parliament, (2004). Directive 2004/8/EC of the European parliament and of the council of 11 February 2004 on the promotion of cogeneration based on a useful heat demand in the internal energy market and amending Directive 92/42/EEC. Official Journal of the European Union 21.2.2004.
- Filén, H., Jantunen, M & Salo, K. (1986). Kotimaisten polttoaineiden kaasutus, Osa 1, Vastavirtakaasutus. Espoo, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Tutkimuksia 250.
- Fontell E., Kivisaari T., Christiansen N., Hansen J-B., Pålsson J. (2004). Conceptual study of a 250kW planar SOFC system for CHP application. Elsevier. Journal of Power Sources 131 49–56.
- Grammelis P. (2011). Solid Biofuels for Energy, A lower Greenhouse Gas Alternative. Springer.
- Gunarathne D. (2012). Optimization of the performance of downdraft biomass gasifier installed at National Engineering Research & Development (NERD) Centre of Sri Lanka. Master of Science Thesis EGI 2012: 004 MSC EKV 868.
- Haga K., Shiratori Y., Ito K., Sasaki K., (2008). Chlorine Poisoning of SOFC Ni-Cermet Anodes, J. Electrochem. Soc. 2008 volume 155, issue 12, B1233-B1239.
- Hallinen M., (2015). Improving the performance of solidoxide fuel cell systems, VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, VTT science 82.
- Hasler P. & Nussbaumer T. (1999). Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. Pergamon. Biomass and Bioenergy. 385-395.

Hofmann Ph., Panopoulos K.D., Fryda, L.E., A. Schweiger A., Ouweltjes J.P., Karl J., (2008). Integrating biomass gasification with solid oxide fuel cells: Effect of real product gas tars, fluctuations and particulates on Ni-GDC anode. Elsevier. Internal journal of hydrogen energy 33 (2008) 2834–2844.

Holopainen T., Hyvönen P., Asplund D. (1986). Pienlämpöarvoisen kaasun poltto. Valtion teknillinen tutkimuskeskus. Tiedotteita 573.

International Energy Agency, (2015), Feed-in Tariff for electricity generated from renewable energy. Saatavissa 11.09.2015 [WWW]: <http://www.iea.org/policiesandmeasures/pams/japan/name-30660-en.php>

Jantunen M. & Asplund D., (1981). Kotimaisten polttoaineiden kaasutus: teoriaosa. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, tutkimuksia 35/1981.

Jiayi H., Chuanwen J., Rong X. (2008). A review on distributed energy resources and MicroGrid. Elsevier. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 12, Issue 9, December 2008, Pages 2472–2483.

Kendall K. & Kendall M., (2016). High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century: Fundamentals, Design and Applications, 2016 Elsevier Ltd.

Liski J. (2016). Voiko metsiä käyttää ilmastoviisaasti. Ympäristöministeriö. Ympäristölehti 2/2016. Saatavissa 5.8.2016 [WWW]: http://www.ym.fi/fi-FI/Ajankohtaista/Julkaisut/Ymparistolehti/2016/Voiko_metsia_kayttaa_ilmastoviisaasti%2838897%29.

Liu M. (2013) Biomass-powered Solid Oxide Fuel Cells- Experimental and Modeling Studies for system integrations

Long R.Q., Monfort S., Gene B., Arkenberg G., Matter P., Swartz S. (2012). Sulfur Tolerant Magnesium Nickel Silicate Catalyst for Reforming of Biomass Gasification Products to Syngas. Catalysts. ISSN 2073-4344.

Lu Y.J. & Guo L.J., (2006). Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water: A parametric study. Elsevier. Volume 31, Issue 7, June 2006, 822–831.

Matsumura Y., Minowa T., Potic B., Kersten S., Prins W., van Swaaij W., van de Beld B., Elliot D., Neuenschwander G., Kruse A., Antal Jr. M. (2005). Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects. Elsevier. Volume 29, Issue 4, October 2005, 269–292

Matsuzaki Y. & Yasuda I. (2000). The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration, Elsevier. ScienceDirect. Volume 132, Issues 3–4, 2 July 2000, 261–269.

McKendry P., (2002). Energy production from biomass (Part 3): gasification technologies. Elsevier. *Bioresource Technology* 83. 55–63.

Mermelstein J., Brandon N.P., Millan M., (2009). The interaction of biomass gasification syngas components with tar in a solid oxide fuel cell and operational conditions to mitigate carbon deposition on nickel-gadolinium doped ceria anodes. *Energy&Fuels. Energy Fuels* 2009, 23, 5042–5048 : DOI:10.1021/ef900426g.

Mermelstein J., Millan M., Brandon N.P., (2008), The impact of carbon formation on Ni-YSZ anodes from biomass gasification model tars operating in dry conditions. Elsevier. *Chemical Engineering Science* 64. 492-500.

Mermelstein J., Millan M., Brandon N.P., (2011). Impact of Steam on the Interaction between Biomass Gasification Tars and Nickel-Based Solid Oxide Fuel Cell Anode Materials. Elsevier. *Journal of Power Sources* 196. 5027–5034.

Ministry of the Environment Finland (2016). Results of the Paris COP 21 climate negotiations Client: Ministry of the Environment, Finland Final Report 9.2.2016.

NIST Chemistry webbook. Saatavissa 22.07.2016 [WWW] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

Nylund N-O., Kurkela E. (1986). Kotimaisten polttoaineiden kaasutus. Osa 5. Pienlämpöarvoisen kaasun käyttö paikallismuotoreissa. Espoo. Valtion teknillinen tutkimuskeskus.

Panopoulos K.D, Frydaa L.E, Karlb J., Poulouc S., Kakarasa E., (2006), High temperature solid oxide fuel cell integrated with novel allothermal biomass gasification: Part I: Modelling and feasibility study. Elsevier. *Journal of Power Sources*. Volume 159, Issue 1, 13 September 2006, Pages 570–585.

Pesola A., Vanhanen J., Hagström M., Karttunen V., Larvus L., Hakala L., Vehviläinen I. (2014). Sähkön pientuotannon kilpailukyvyyn ja kokonaistaloudellisten hyötyjen analyysi. Loppuraportti 3.10.2014. Gaia Consulting Oy.

Raiko R., Saastamoinen J., Hupa M., Kurki-Suonio I. (2002). Poltto ja Palaminen. International Flame Research Foundation, Suomen kansallinen osasta. Gummerus Kirjapaino Oy, 2002 Jyväskylä.

Ristimäki P. (1997). Puukaasuttimen uudet käyttökohteet. Tampereen teknillinen korkeakoulu. *Energia ja prosessitekniikka. Raportti* 123.

Rönkkönen E. H. (2014), Catalytic clean-up of biomass derived gasification gas with zirconia based catalysts. Aalto University publication series. DOCTORAL DISSERTATIONS 154/2014.

Salomón M., Savola T., Martin A., Fogelholm C-J., Fransson T., (2011). Small-scale biomass CHP plants in Sweden and Finland. Elsevier. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 4451–4465.

Sharaf O. & Orhan M. (2014), An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. Elsevier. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 810–853

Simeone E., Hölsken E., Nacken M, Heidenreich S., Jong W.D. (2010). Study of the Behaviour of a Catalytic Ceramic Candle Filter in a Lab-Scale Unit at High Temperatures. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. Volume 8, Issue 1, ISSN (Online) 1542-6580.

Surjosatyo A., Vidian F., Sulisty Y. (2010). A Review on Gasifier Modification for Tar Reduction in Biomass Gasification. *Jurnal Mekanikal*. No. 31, 62-77.

Torres W., Souranh S., Goodwin Jr. P., Goodwin Jr. Pansare (2007). Hot Gas Removal of Tars, Ammonia, and Hydrogen Sulfide from Biomass Gasification Gas. Taylor & Francis Group, LLC, *Catalysis Reviews*, 49:407–456.

Tremblay J.P., Gemmen R.S., Bayless D.J., (2007), The effect of coal syngas containing HCl on the performance of solid oxide fuel cells: Investigations into the effect of operational temperature and HCl concentration. Elsevier. *ScienceDirect. Journal of Power Sources* 169. 347–354.

Tremblay J.P., Gemmen R.S., Bayless D.J., (2007), The effect of coal syngas containing HCl on the performance of solid oxide fuel cells: Investigations into the effect of operational temperature and HCl concentration, Elsevier, *Journal of Power Sources*. Volume 169, Issue 2, 20 June 2007. 347–354.

Ulrich, K., Eppinger, S. (2008). *Product Design and Development*. Singapore, McGraw Hill Education.

Umeki K., Yamamoto K., Namioka T., Yoshikawa K., (2009). High temperature steam-only gasification of woody biomass. Elsevier. *Applied Energy* 87 (2010) 791–798.

United States Department of Energy. (2005). *Micro- Cooling, Heating, and Power (m-CHP) Instructional Module*, United States Department of Energy (DOE). Mississippi State, MS 39762.

Van Oost G., Hrabovsky M., Kopecky V., Konrad M., Hlina M., Kavka T., Chumak A., Beeckman E., Vestraeten J. (2006). Pyrolysis of waste using a hybrid argon–water stabilized torch. *Vacuum* 80. 1132–1137.

Wang L., Weller C., Jones D., Milford H., (2008). Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. *Biomass and*

Bioenergy 32. Elsevier ScienceDirect. s. 573 – 581.

Vihanninjoki V.(2015) Hajautettu energiantuotanto Suomessa –nykytila ja tulevaisuus sekä vaikutukset ilmanlaatuun. Suomen ympäristökeskus SYKE. Kulutuksen ja tuotannon keskus. Ilmansaasteet ja ilmastonmuutoksen hillintä 30.6.2015.

Xie Q., Borges F.C., Cheng Y., Wan Y., Li Y., Lin X., Liu L., Hussain F., Chen P., Ruan R. (2014). Fast microwave-assisted catalytic gasification of biomass for syngas production and tar removal. Elsevier. Bioresource Technology 156 (2014) 291–296.

Zainal Z.A., Rifau A., Quadir G.A., Seetharamu K.N., (2002), Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier. Pergamon. Biomass and Bioenergy 23 283 – 289.

Zornoza B., Casado C.,Navajas A., (2013). Advances in Hydrogen Separation and Purification with Membrane Technology. Elsevier. Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Application and Safety.

LIITE A: SAVUKAASUANALYYSI

Lähtö- aineet	Massa- osuus g/kg pa	M g/mol	n mol/kg	O ₂ -tarve mol/kg $\lambda=1$	CO ₂ mol/kg	H ₂ O mol/kg	SO ₂ mol/kg	N ₂ mol/kg
C	422,43	12,010	35,173	35,17	35,173			
H ₂	51,25	2,016	25,422	12,71		25,422		
O ₂	352,17	32,000	11,005	-11,01				
N ₂	0,66	28,020	0,024	0,00				0,024
S	0,17	32,070	0,005	0,01			0,005	
H ₂ O	170	18,016	9,436	0,00		9,436		
Tuhka	3,32							
Yht.	1000,000			36,884	35,173	34,858	0,005	0,024
N ₂ -ilma 36,884*3,77								139,05
H ₂ O-ilma(25°C: $\varphi=80\%$)						5,7237		
Palamiseen tarvittava ilma: 181,7 mol/kg_puu					35,173	40,581	0,005	139,053